

FLUORINATED COPOLYMER, FILM-FORMING COMPOSITION, REFLECTION-PREVENTIVE MEMBRANE, REFLECTION-PREVENTIVE FILM AND IMAGE DISPLAY DEVICE

Publication number: JP2003026732 (A)

Publication date: 2003-01-29

Inventor(s): OBAYASHI TATSUHIKO; HOSOKAWA TAKASHI +

Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD +

Classification:

- **International:** G02B1/11; C08F214/18; C08F216/14; G02B1/10; C08F214/00; C08F216/00; G02B1/10; (IPC1-7): C08F216/14; C08F214/18; G02B1/10; G02B1/11

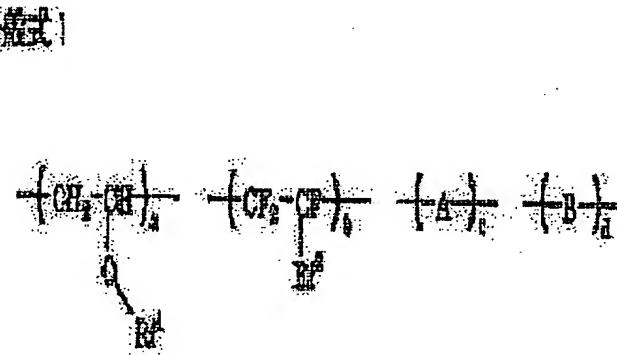
- **European:**

Application number: JP20020097830 20020329

Priority number(s): JP20020097830 20020329; JP20010116209 20010413

Abstract of JP 2003026732 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fluorinated copolymer whose cured film is excellent in marring resistance, a film-forming composition containing the same, a reflection-preventive membrane, a reflection-preventive film and a display device. **SOLUTION:** A reflection-preventive membrane excellent in reflection-preventive performance and marring resistance can be obtained by using a fluorinated copolymer represented by formula 1: wherein Rf<1> is a fluorinated alkyl group having a 1-30C straight-chain, branched or alicyclic structure and may have an ether linkage, Rf<2> is a 1-5C perfluoroalkyl group, A is a constituent having at least one reactive group which can participate in a crosslinking reaction, B is an optional constituent, a to d are respectively molar fractions of each constituent and respectively represent values satisfying the relations of 55<=a+b<=95, 5<=a<=90, 5<=b<=70, 5<=c<=45, and 0<=d<=40.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-26732
(P2003-26732A)

(43)公開日 平成15年1月29日 (2003.1.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 08 F 216/14		C 08 F 216/14	2 K 009
214/18		214/18	4 J 100
G 02 B 1/10		G 02 B 1/10	A
1/11			Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 27 頁)

(21)出願番号	特願2002-97830(P2002-97830)
(22)出願日	平成14年3月29日 (2002.3.29)
(31)優先権主張番号	特願2001-116209(P2001-116209)
(32)優先日	平成13年4月13日 (2001.4.13)
(33)優先権主張国	日本 (JP)

(71)出願人	000005201 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(72)発明者	大林 達彦 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内
(72)発明者	細川 隆史 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内
(74)代理人	100076439 弁理士 飯田 敏三

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 含フッ素共重合体、皮膜形成用組成物、反射防止膜、反射防止フィルムおよび画像表示装置

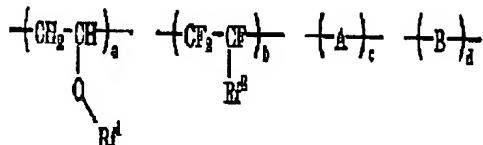
(57)【要約】 (修正有)

【課題】 硬化皮膜の耐擦傷性に優れる含フッ素共重合体、これを含有する皮膜形成用組成物、反射防止膜、反射防止フィルム及び表示装置を提供する。

【解決手段】 下記一般式1で表わされる含フッ素共重合体を用いることにより、反射防止性能と耐擦傷性に優れた反射防止膜を得ることができる。

一般式1

を表わし、Bは任意の構成成分を表わし、a～dはそれぞれ各構成成分のモル分率(%)を表わし、それぞれ $5 \leq a + b \leq 95$ 、 $5 \leq a \leq 90$ 、 $5 \leq b \leq 70$ 、 $5 \leq c \leq 45$ 、 $0 \leq d \leq 40$ の関係を満たす値を表わす。



一般式1中、 Rf^1 は炭素数1～30の直鎖、分岐または脂環構造を有する含フッ素アルキル基を表わし、エーテル結合を有していても良く、 Rf^2 は炭素数1～5のペーフルオロアルキル基を表わし、Aは架橋反応に関与し得る反応性基を少なくとも1つ以上含有する構成成分

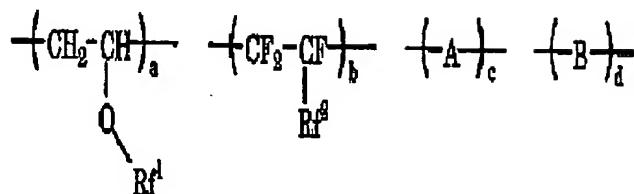
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式1で表わされる含フッ素共重*

一般式1

*合体。

【化1】



一般式1中、 Rf^1 は炭素数1～30の直鎖、分岐または脂環構造を有する含フッ素アルキル基を表わし、エーテル結合を有していても良く、 Rf^2 は炭素数1～5のペーフルオロアルキル基を表わし、Aは架橋反応に関与し得る反応性基を少なくとも1つ以上含有する構成成分を表わし、Bは任意の構成成分を表わし、a～dはそれぞれ各構成成分のモル分率(%)を表わし、それぞれ $5 \leq a + b \leq 95$ 、 $5 \leq a \leq 90$ 、 $5 \leq b \leq 70$ 、 $5 \leq c \leq 45$ 、 $0 \leq d \leq 40$ の関係を満たす値を表わす。

【請求項2】 請求項1に記載の含フッ素共重合体を含有することを特徴とする皮膜形成用組成物。

【請求項3】 請求項1記載の含フッ素共重合体を含む低屈折率層を有することを特徴とする反射防止膜。

【請求項4】 透明支持体上に請求項3に記載の反射防止膜を設置することを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項5】 請求項4に記載の反射防止フィルムを配置したことを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

【0002】本発明は新規な含フッ素共重合体と、反射防止フィルム、塗料、電気・電子部品として有効な低誘電率材料に利用可能な皮膜形成用組成物、並びにそれを塗設して形成された低屈折率層を有する反射防止フィルムと、それを用いた偏光板及び液晶表示装置に関する。

【0003】

【従来の技術】反射防止膜は一般に、外光の反射によるコントラスト低下や像の映り込みを防止するために、光学干渉の原理を用いて反射率を低減するように光学製品などの表面に設置され、特に良好な視認性を求める陰極管表示装置(CRT)、プラズマディスプレイパネル(PDP)や液晶表示装置LCDのような画像表示装置において、その表示面の最表面に配置される。

【0004】このような反射防止膜は、高屈折率層の上に適切な膜厚の低屈折率層を形成することにより作製できる。低屈折率素材としては反射防止性能の観点から可能な限り屈折率の低い素材が望まれ、同時にディスプレー

イの最表面に用いられるため高い耐擦傷性が要求される。また生産性の観点からは、ウェット塗布が可能な素材が好ましい。

【0005】素材の屈折率を下げる手段としては、フッ素原子の導入が一般的であり、例えば特開平8-92323号、特開平10-147749号、同10-25388号等には安価な含フッ素オレフィンを主成分とする硬化性重合体の反射防止膜への利用に関して記載がなされている。

【0006】硬化性含フッ素オレフィンは耐候性塗料としても古くから検討されており、例えば特開昭57-34107号、同61-258852号、同61-275311号、同62-85740号、同62-292848号等多くの報告がなされている。

【0007】上記公開公報の実施例に使用されているヘキサフルオロプロピレンはテトラフルオロエチレンに比べて結晶性が低く、屈折率、溶解性の観点からも反射防止膜低屈折率層素材として好ましいものである。しかしながら、J. Polymer. Sci., 4 (6), 481 (1952)、日本化学会誌, 51 (1), 112 (1980)等にも記載される様に、該モノマーは通常の溶液系ラジカル重合反応においては単独重合性に乏しく、ビニルエーテル等の比較的電子供与的なモノマーとは交互共重合が可能であるが、この場合にも最大50mol%程度しかポリマー中に導入できないため、フッ素含率を十分に上げて屈折率を下げたいという目的に対して

30 40 は問題があった。一方、オクタフルオロー-1-ブテンでは条件によっては60mol%以上の導入も可能であるが、やはり70mol%を超える導入は難しく、また該モノマーは汎用性に乏しいという問題もある。

【0008】ポリマーの屈折率を下げるためには、屈折率の高い架橋性モノマーの組成を下げ、比較的屈折率の低いエチルビニルエーテル等の共重合組成を上げれば良いが限界があり、架橋基密度が下がるため耐擦傷性の点でも不利である。

【0009】一方前記公開公報の実施例では、ペーフルオロ(プロピルビニルエーテル)を導入することにより

フッ素含率を上げる手法が記載されている。しかしながら、該モノマーもヘキサフルオロプロピレンと同様の重合反応性を示すため、単独ではもちろんヘキサフルオロプロピレンと共重合させた場合において、ヘキサフルオロプロピレンとの合計のモル分率としてもポリマー中に 50 mol % 以上の導入は難しい。パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)の導入によりフッ素含率をある程度高めることができるが、皮膜の耐擦傷性の低下が著しく、導入量を上げると皮膜の透明性が低下するという問題があった。

【0010】すなわちヘキサフルオロプロピレン系共重合体において、フッ素含率が高く、屈折率が低く、溶剤溶解性および塗布性が良く、透明性に優れかつ耐擦傷性に優れる材料の開発が望まれていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、第1にフッ素含率が高く、硬化皮膜の耐擦傷性に優れる含フッ素共重合体およびこれを含有する皮膜形成用組成物を提供することであり、第2に該含フッ素皮膜形成用組成物を高屈折率層上に塗布、硬化させて低屈折率層を形成することにより、安価で十分な反射防止性能および耐擦傷性を有する反射防止膜を提供することにあり、第3にその反射防止膜を透明支持体上に配置した反射防止フィルムを提供することにあり、第4にその反射防止フィルムを配置した表示装置を提供することにある。

【0012】

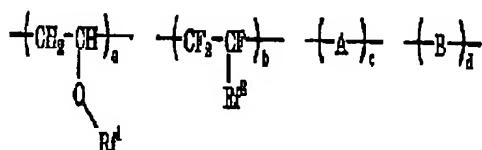
【課題を解決するための手段】本発明の課題は、以下に示す1)～18)の本発明によって達成された。

1) 下記一般式1で表わされる含フッ素共重合体。

【0013】

【化2】

一般式1



【0014】一般式1中、Rf¹は炭素数1～30の直鎖、分岐または脂環構造を有する含フッ素アルキル基を表わし、エーテル結合を有していても良く、Rf²は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表わし、Aは架橋反応に関与し得る反応性基を少なくとも1つ以上含有する構成成分を表わし、Bは任意の構成成分を表わし、a～dはそれぞれ各構成成分のモル分率(%)を表わし、それぞれ 5.5 ≤ a + b ≤ 9.5, 5 ≤ a ≤ 9.0, 5 ≤ b ≤ 7.0, 5 ≤ c ≤ 4.5, 0 ≤ d ≤ 4.0 の関係を満たす値を表わす。

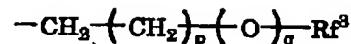
2) 上記一般式1におけるRf¹が下記一般式2で表わ

されることを特徴とする上記1)記載の含フッ素共重合体。

【0015】

【化3】

一般式2



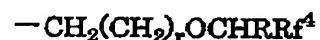
10 10 【0016】一般式2中、Rf³は炭素数1～20の直鎖、分岐または脂環構造を有する含フッ素アルキル基を表わし、エーテル結合を有していても良く、pは0～5の整数を表わし、qは0または1を表わす。

3) 上記一般式1におけるRf¹が下記一般式3で表わされることを特徴とする上記1)記載の含フッ素共重合体。

【0017】

【化4】

一般式3



【0018】一般式3中、Rは水素原子または炭素数1～5のフッ素原子を含む/または含まないアルキル基を表わし、エーテル結合を有していても良く、Rf⁴は炭素数1～14の直鎖、分岐または脂環構造を有する含フッ素アルキル基を表わし、エーテル結合を有していても良く、RとRf⁴は互いに結合して環を形成しても良く、rは0～4の整数を表わす。

4) 上記一般式1におけるcが 2.5 ≤ c ≤ 4.0 であることを特徴とする上記1)～3)のいずれかに記載の含フッ素共重合体。

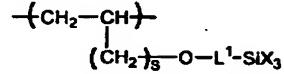
5) 上記一般式1におけるAが加水分解可能な基を有するシリル基、反応性不飽和2重結合を有する基、開環重合反応性基のいずれかを有する重合体の構成成分を表わすことを特徴とする上記1)～4)のいずれかに記載の含フッ素共重合体。

6) 上記一般式1におけるAが下記一般式4で表わされる重合体の構成成分を表わすことを特徴とする上記1)～5)のいずれかに記載の含フッ素共重合体。

【0019】

【化5】

一般式4



【0020】一般式4中L¹は炭素数1～20のアルキレン基を表わし、Xは水酸基または加水分解可能な基を

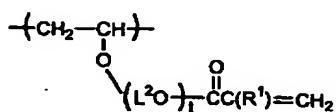
表わし、sは0または1を表わす。

7) 上記一般式1におけるAが下記一般式5で表わされる重合体の構成成分を表わすことを特徴とする上記1)～5)のいずれかに記載の含フッ素共重合体。

【0021】

【化6】

一般式5



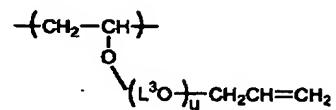
【0022】一般式5中 L^2 は炭素数1～20の連結基を表わし、R'は水素原子またはメチル基を表わし、tは0または1を表わす。

8) 上記一般式1におけるAが下記一般式6で表わされる重合体の構成成分を表わすことを特徴とする上記1)～5)のいずれかに記載の含フッ素共重合体。

【0023】

【化7】

一般式6



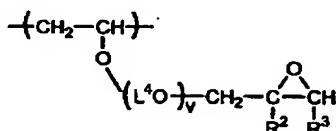
【0024】一般式6中 L^3 は炭素数1～20の連結基を表わし、uは0または1を表わす。

9) 上記一般式1におけるAが下記一般式7で表わされる重合体の構成成分を表わすことを特徴とする上記1)～5)のいずれかに記載の含フッ素共重合体。

【0025】

【化8】

一般式7



【0026】一般式7中 L^4 は炭素数1～20の連結基を表わし、R²、R³は水素原子またはメチル基を表わし、vは0または1を表わす。

10) 上記一般式1におけるAが下記一般式8で表わされる重合体の構成成分を表わすことを特徴とする上記

1)～5)のいずれかに記載の含フッ素共重合体。

【0027】

【化9】

【0028】一般式8中 L^5 は炭素数1～20の連結基を表わし、R⁴、R⁵は水素原子またはメチル基を表わし、wは0または1を表わす。

- 10 1) 上記1)～10)のいずれかに記載の含フッ素共重合体を含有することを特徴とする皮膜形成用組成物。
- 1) 無機微粒子を含有していることを特徴とする上記1)記載の皮膜形成用組成物。
- 1) 上記1)記載の無機微粒子が平均粒子系1～50nmのシリカ微粒子であることを特徴とする上記1)記載の皮膜形成用組成物。
- 1) 硬化剤を含有することを特徴とする上記1)～1)記載の皮膜形成用組成物。
- 1) 上記1)記載の硬化剤が重合性ビニル基または開環重合性基を有する化合物、水酸基または加水分解性基を有するケイ素化合物またはその部分縮合物のいずれかであることを特徴とする上記1)記載の皮膜形成用組成物。
- 1) 上記1)～1)のいずれかに記載の皮膜形成用組成物を塗設、硬化させることによって形成された低屈折率層を有することを特徴とする反射防止膜。ただし、前記含フッ素共重合体における構成成分Aがエポキシ基を有する場合で、エポキシ基含有硬化剤と微粒子を含有する皮膜形成用組成物を塗設、硬化させて形成された反射防止膜の形態は除かれる。
- 1) 透明支持体上に上記1)に記載の反射防止膜を設置したことを特徴とする反射防止フィルム。
- 1) 上記1)に記載の反射防止フィルムを配置したことを特徴とする表示装置。

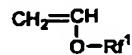
【0029】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる一般式1で表わされる共重合体について説明する。一般式1で表わされる共重合体は下記M1またはM2で表わされる単量体成分とAおよびBを形成する単量体成分のランダム共重合体である。これらそれぞれの一般式で表わされる構成成分はそれぞれ1種類で構成されていても、複数の単量体によって構成されていても良い。

【0030】

【化10】

M1



【0031】

【化11】

M2



【0032】一般式1中 Rf^1 は炭素数1～30の含フッ素アルキル基を表わし、好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～15の含フッ素アルキル基である。この含フッ素アルキル基は、直鎖（例えば $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 等）であっても、分岐構造（例えば $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$ 等）を有していても良く、また脂環式構造（好ましくは5員環または6員環、例えばパーフルオロシクロヘキシル基、パーフルオロシクロペンチル基またはこれらで置換されたアルキル基等）を有していても良く、エーテル結合（例えば $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ 、 $\text{CH}_2\text{CHF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 等、好ましくは一般式3として下記で説明する構造）を有していても良い。 Rf^1 はパーフルオロアルキル基であってもよい。

【0033】 Rf^1 の好ましい形態としては合成適性、および基材への密着性の観点から一般式2で表わされる構造が好ましく、特に一般式3で表わされる構造が好ましい。

【0034】一般式2において Rf^3 は炭素数1～20の含フッ素アルキル基（好ましくは炭素数1～15の含フッ素アルキル基であり特に好ましくは炭素数2～10の含フッ素アルキル基であり、さらにフッ素含率60質量%以上のアルキル基であることが好ましく、特に好ましくはフッ素含率70質量%以上のアルキル基）を表わし、直鎖（例えば Rf^1 の例として上記した構造が挙げられる）であっても、分岐（例えば Rf^1 の例として上記した構造が挙げられる）であっても、または脂環構造（例えば Rf^1 の例として上記した構造が挙げられる）であっても良く、エーテル結合（例えば Rf^1 の例として上記した構造が挙げられる）を有していても良い。 p は0～5の整数を表わし、より好ましくは0～3の整数であり、特に好ましくは0または1である。 q は0または1を表わす。 Rf^3 の基はパーフルオロ基であってもよい。

【0035】一般式3において Rf^4 は Rf^3 の説明として上記したものと同じ意味を表わし、 R は水素原子または炭素数1～10のフッ素原子を含む／または含まないアルキル基を表わし（例えば CH_3 、 CH_2CH_3 、 CH_2CF_3 等）、好ましくは水素原子または炭素数1～3のアルキル基であり、 R と Rf^4 は互いに結合して環構造（好ましくは5員または6員環、例えばパーフルオロシクロヘキシル基、パーフルオロシクロペンチル基、パーフルオロテトラヒドロフリル基等）を形成していても良い。 r は0～4の整数を表わし、好ましくは0～3の整数であり特に好ましくは0または1である。

【0036】以下に一般式1で表わされる共重合体を形成する単量体M1の例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

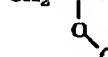
【0037】

【化12】

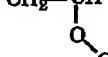
M1-(1)



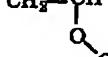
M1-(2)



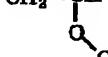
M1-(3)



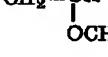
M1-(4)



M1-(5)



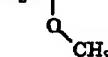
M1-(6)



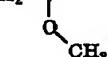
【0038】

【化13】

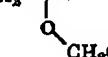
M1-(7)



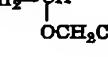
M1-(8)



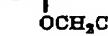
M1-(9)



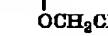
M1-(10)



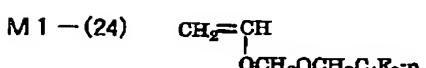
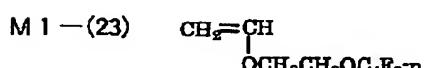
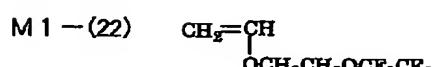
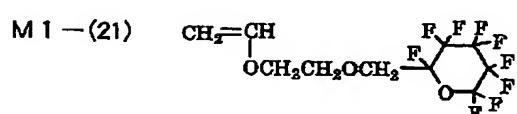
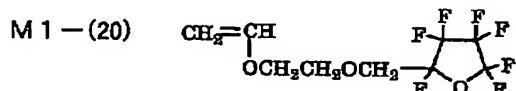
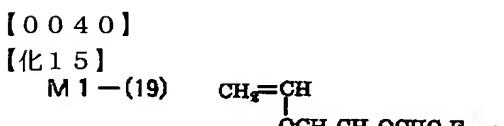
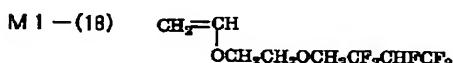
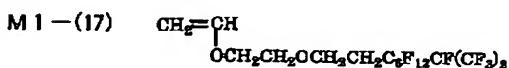
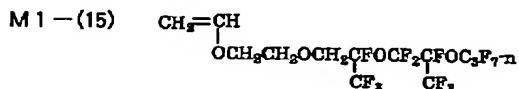
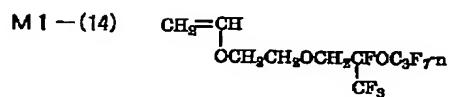
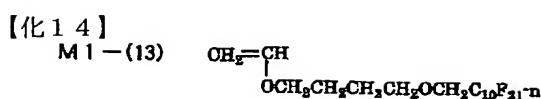
M1-(11)



M1-(12)

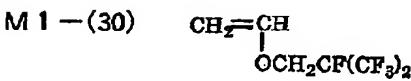
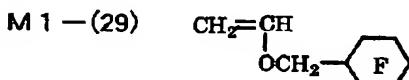
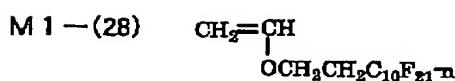
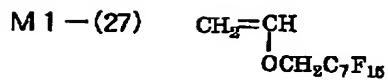
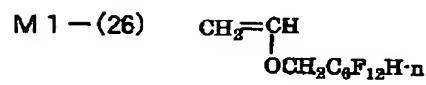
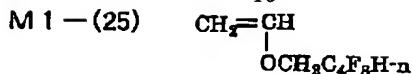


9



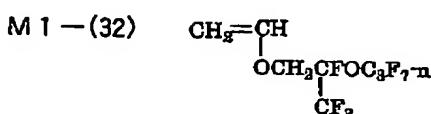
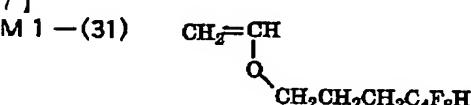
【0041】
【化16】

10

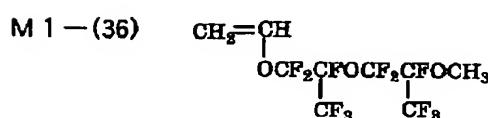
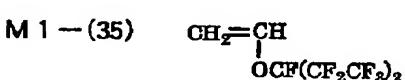


【0042】

【化17】

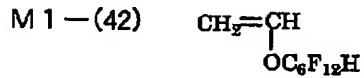
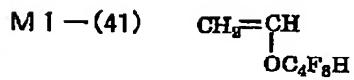
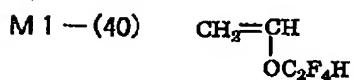
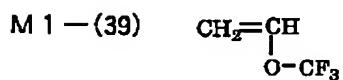
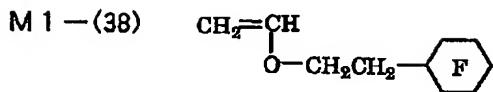
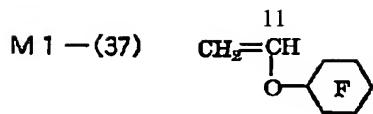


40



【0043】

【化18】



【0044】M 1 で表わされる上記単量体は、例えば、Macromolecules, 32(21), 7122(1999)、特開平2-721号等に記載のごとくビニロキシアルキルスルフォネート、ビニロキシアルキルクロライド等の離脱基置換アルキルビニルエーテル類に対して、塩基触媒存在下含フッ素アルコールを作用させる方法、国際出願特許公開第92/05135号記載のごとく含フッ素アルコールとブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類をパラジウム等の触媒存在下混合してビニル基の交換を行う方法、米国特許第3420793号記載のごとく含フッ素ケトンとジプロモエタンをフッ化カリウム触媒存在化で反応させた後アルカリ触媒により脱HBr反応を行う方法等により合成することができる。

【0045】一般式1で表わされる共重合体を形成する単量体M 2においてRf²は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基をわす。重合反応性の観点からはパーフルオロメチル基またはパーフルオロエチル基が好ましく、入手性の観点からパーフルオロメチル基(M 2はヘキサフルオロプロピレンを表わす)であることが特に好ましい。

【0046】Aは架橋反応に関与し得る反応性基を少なくとも1つ以上含有する単量体の構成成分を表わす。架橋反応に関与し得る反応性基としては例えば、水酸基または加水分解可能な基を有するシリル基(例えばアルコキシリル基、アシルオキシリル基等)、反応性不飽和2重結合を有する基((メタ)アクリロイル基、アリル基、ビニルオキシ基等)、開環重合反応性基(エポキシ基、オキセタニル基、オキサゾリル基等)、活性水素

原子を有する基(たとえば水酸基、カルボキシル基、アミノ基、カルバモイル基、メルカプト基、β-ケトエステル基、ヒドロシリル基、シラノール基等)、酸無水物、求核剤によって置換され得る基(活性ハロゲン原子、スルホン酸エステル等)等が挙げられる。

【0047】これらの反応性基の中でも、単独で重合活性を有する基が好ましく、加水分解可能なシリル基、反応性不飽和2重結合を有する基、開環重合反応性基がより好ましく、特に好ましくは、加水分解性シリル基、(メタ)アクリロイル基、アリル基、またはエポキシ基である。Aの特に好ましい形態として一般式4～8が挙げられる。

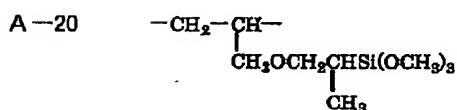
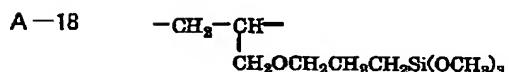
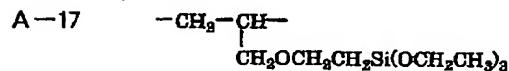
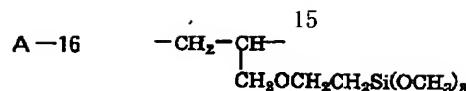
【0048】一般式4中、L¹は炭素数1～20のアルキレン基を表わし、置換基を有していても良く(例えばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等が挙げられる)、脂肪族環構造(例えばシクロヘキサン環等)を有していても良い。好ましくは炭素数1～5のアルキレン基であり、特に好ましくはエチレン基、またはプロピレン基である。sは0または1を表し、重合反応性の観点

10 20 から好ましくはsが0の場合である。Xは水酸基または加水分解可能な基(例えば、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、クロロ、ブロモ等のハロゲン原子、アセトキシ基、フェノキシ基等のアシルオキシ基)を表わし、好ましくは、メトキシ基またはエトキシ基である。一般式4で表わされる構成成分は、特開昭48-62726号に記載のごとくヒドロシリル化反応を利用する手法等によって合成することができる。

【0049】一般式5中、L²は炭素数1～20のアルキレン基を表わし、置換基を有していても良く(例えばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等が挙げられる)、脂肪族環構造(例えばシクロヘキサン環等)を有していても良い。好ましくは炭素数1～10のアルキレン基であり、特に好ましくは炭素数2～5のアルキレン基である。tは0または1を表し、好ましくはtが1の場合である。R¹は水素原子またはメチル基を表し、好ましくは水素原子の場合である。一般式5中の不飽和2重結合は水酸基を有するポリマーを合成した後、(メタ)アクリル酸クロライド等の酸ハライド、(メタ)アクリル酸無水物等の酸無水物を作用させる等の方法で導入しても良く、3-クロロプロピオン酸エステル部位を有するビニルモノマーを重合させた後で脱塩化水素を行う等の定法によって形成しても良い。

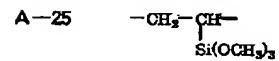
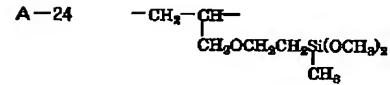
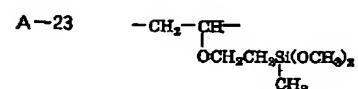
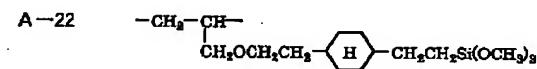
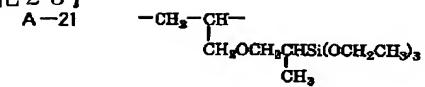
【0050】一般式6中、L³およびuはそれぞれ一般式5におけるL²およびtと同じ意味を表す。一般式5で表される構成成分中のアリル基も、一般式5の構成成分同様水酸基を有するポリマーを合成した後、アリルハライドを作用させる等の方法で導入することができる。

【0051】一般式7中、L⁴はそれぞれ一般式5におけるL²と同じ意味を表す。vは0または1を表す。R²およびR³はそれぞれ水素原子またはメチル基を表



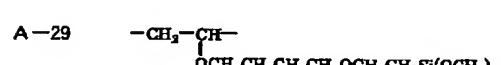
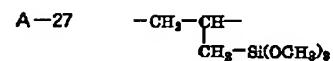
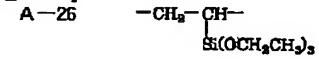
【0059】

【化23】



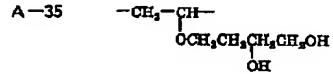
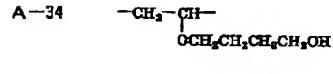
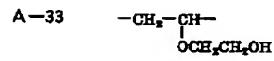
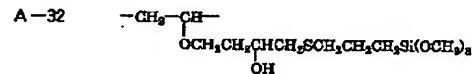
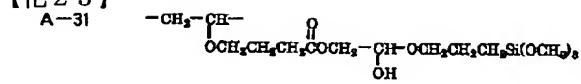
【0060】

【化24】



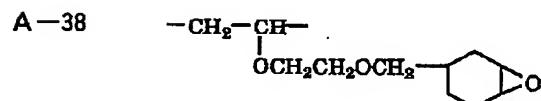
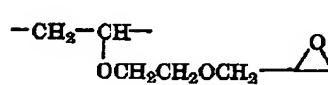
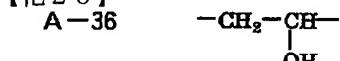
【0061】

【化25】

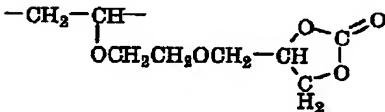


【0062】

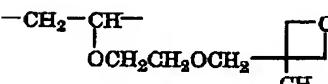
【化26】



A-39

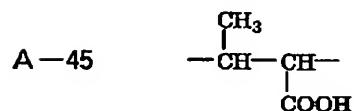
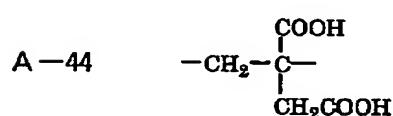
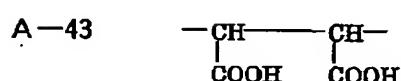
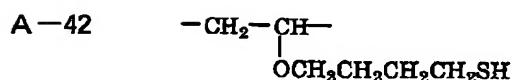
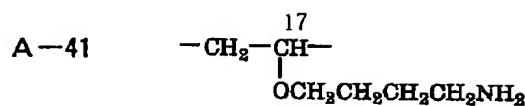


A-40



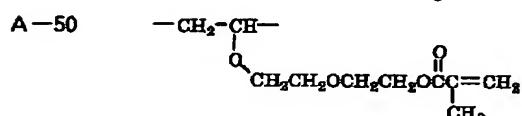
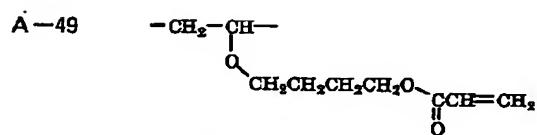
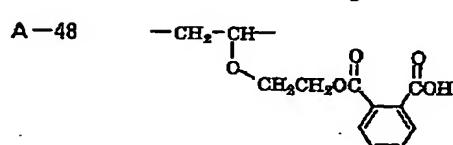
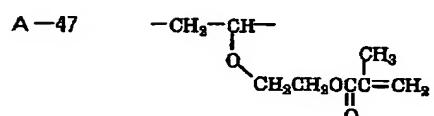
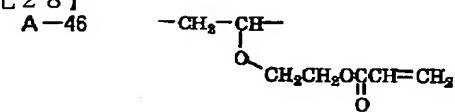
【0063】

【化27】



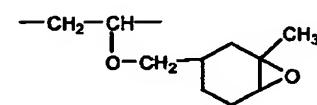
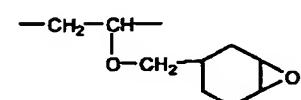
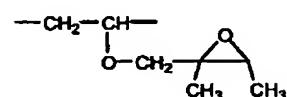
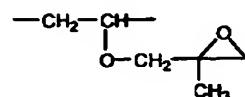
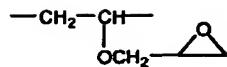
[0064]

【化28】



[0065]

[化29]

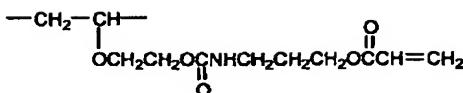


30 【化30】

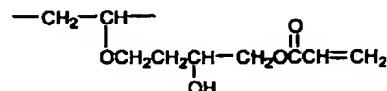
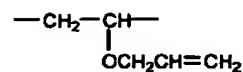
40

A-56

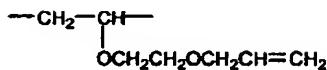
A-61



A-57

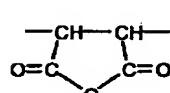
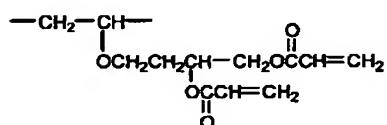


A-62



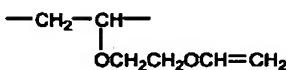
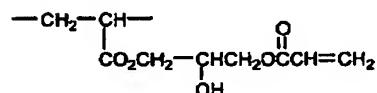
A-58

A-63



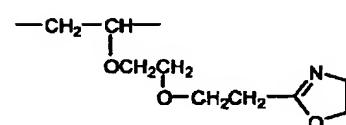
A-59

A-64



A-60

A-65



【0067】

【化31】

30 【0068】一般式1においてBは任意の構成成分を表わし、M1、M2で表わされる単量体及びAで表わされる構成成分を形成する単量体と共に重合可能な単量体の構成成分であれば特に制限はなく、基材への密着性、ポリマーのTg（皮膜硬度に寄与する）、溶剤への溶解性、透明性、滑り性、防塵・防汚性等種々の観点から適宜選択することができる。

【0069】例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル等の

40 ビニルエーテル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル等のビニルエステル類、ポリシロキサン構造を有する構成単位（例えば、和光純薬性製開始剤VPS1001由来の構成成分等）を例として挙げることが出来る。

【0070】一般式1においてa～dは各構成成分のモル分率(%)を表わし、 $5.5 \leq a + b \leq 9.5$ 、 $5 \leq a \leq 9.0$ 、 $5 \leq b \leq 7.0$ 、 $5 \leq c \leq 4.5$ 、 $0 \leq d \leq 4.0$ を満たすように選択される。

【0071】素材の低屈折率化のためにはM2成分のモル分率(%) bを高めることが望まれるが、重合反応性

の点で一般的な溶液系ラジカル重合反応では50~70%程度の導入が限界でありこれ以上は困難である。本発明においては、bは40%以上であることが好ましく、45%以上であることが特に好ましい。

【0072】本発明では低屈折率化の手段としてM2成分に加えてM1成分が導入される。M1成分のモル分率aは $10 \leq a \leq 50\%$ の範囲であることが好ましく、特に好ましくは $20 \leq a \leq 40\%$ の場合である。またM1成分のモル分率(%)とM2成分のモル分率(%)の和は $60 \leq a+b \leq 90\%$ の範囲であることが好ましく、 $60 \leq a+b \leq 75\%$ であることが特に好ましい。

【0073】Aで表わされる重合体単位の割合が少なすぎると硬化膜の強度が弱くなる。本発明では特に、A成分のモル分率(%)は $10 \leq c \leq 40\%$ の範囲であることが好ましく、 $25 \leq c \leq 40\%$ の範囲であることが特に好ましい。

【0074】Bで表わされる任意の構成成分のモル分率(%) dは $0 \leq d \leq 20\%$ の範囲であることが好ましく*

表1

	M1	M2	A	Bm	a	B	c	d
P-1	M1-(1)	HFP	A-1	-	20	50	30	0
P-2	M1-(1)	HFP	A-4	-	25	50	25	0
P-3	M1-(1)	HFP	A-30	-	30	50	20	0
P-4	M1-(1)	HFP	A-34	-	30	50	20	0
P-5	M1-(1)	HFP	A-37	-	10	50	40	0
P-6	M1-(1)	HFP	A-37	-	20	50	30	0
P-7	M1-(1)	HFP	A-37	-	30	50	20	0
P-8	M1-(1)	HFP	A-38	-	20	50	30	0
P-9	M1-(1)	HFP	A-39	-	30	50	20	0
P-10	M1-(1)	HFP	A-40	-	10	50	40	0
P-11	M1-(1)	HFP	A-43	-	40	50	10	0
P-12	M1-(1)	HFP	A-45	-	40	50	10	0
P-13	M1-(1)	HFP	A-46	-	10	50	40	0
P-14	M1-(1)	HFP	A-49	-	10	50	40	0
P-15	M1-(1)	HFP	A-49	-	20	50	30	0
P-16	M1-(1)	HFP	A-49	-	30	50	20	0
P-17	M1-(1)	HFP	A-51	-	20	50	30	0
P-18	M1-(1)	HFP	A-54	-	20	50	30	0
P-19	M1-(5)	HFP	A-1	-	20	50	30	0
P-20	M1-(5)	HFP	A-1	-	30	50	20	0
P-21	M1-(5)	HFP	A-1	-	40	30	30	0
P-22	M1-(5)	HFP	A-1	EVE	30	35	25	10
P-23	M1-(5)	HFP	A-1	CHVE	20	50	25	5
P-24	M1-(5)	HFP	A-1	VAc	20	50	25	5
P-25	M1-(5)	HFP	A-25	-	40	50	10	0

構成成分Aにおいて()内で示される数値は各構成成分のモル分率(%)を表す

表2

【0077】

* $0 \leq d \leq 10\%$ の範囲であることが特に好ましい。

【0075】以下に本発明の一般式1で表わされるポリマーの例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。なお表1及び2には、重合することにより一般式1のフッ素含有構成成分を形成する単量体M1およびM2、構成成分成分A、任意の構成成分Bを形成する単量体Bmの組み合わせとして表記する。また表中の略号は以下を表わす。

HFP : ヘキサフルオロプロピレン

PFB : パーフルオロ(1-ブテン)

PPF : パーフルオロ(1-ペンテン)

PFN : パーフルオロ(1-ノネン)

EVE : エチルビニルエーテル

CHVE : シクロヘキシリビニルエーテル

VAc : 酢酸ビニル

【0076】

表1

23
表2 (表1の続き)

24

	M1	M2	A	Bm	a	B	c	d
P-26	M1-(5)	HFP	A-30	-	20	50	30	0
P-27	M1-(5)	HFP	A-34	-	20	50	30	0
P-28	M1-(5)	HFP	A-34	-	20	55	25	0
P-29	M1-(5)	HFP	A-34	-	20	40	40	0
P-30	M1-(5)	HFP	A-37	-	10	50	40	0
P-31	M1-(5)	HFP	A-37	-	20	50	30	0
P-32	M1-(5)	HFP	A-33(20) A-45(5)	-	25	50	25	0
P-33	M1-(5)	HFP	A-49	-	5	50	45	0
P-34	M1-(5)	HFP	A-1(10) A-37(30)	-	10	50	40	0
P-35	M1-(5)	HFP	A-45(10) A-46(30)	-	10	50	40	0
P-36	M1-(5)	HFP	A-37(10) A-49(30)	-	10	50	40	0
P-37	M1-(5)	HFP	A-63(10) A-61(30)	-	10	50	40	0
P-38	M1-(7)	HFP	A-1	-	20	50	30	0
P-39	M1-(7)	HFP	A-34	-	20	50	30	0
P-40	M1-(8)	HFP	A-1	-	20	50	30	0
P-41	M1-(8)	HFP	A-1	-	5	50	45	0
P-42	M1-(9)	HFP	A-1	-	20	50	30	0
P-43	M1-(27)	HFP	A-1	-	20	50	30	0
P-44	M1-(30)	HFP	A-1	-	20	50	30	0
P-45	M1-(34)	HFP	A-1	-	20	50	30	0
P-46	M1-(36)	HFP	A-1	-	20	50	30	0
P-47	M1-(5)	PFB	A-1	-	10	60	30	0
P-48	M1-(5)	PFB	A-1	CHVE	10	55	25	10
P-49	M1-(5)	PFP	A-1	-	45	15	40	0
P-50	M1-(5)	PFN	A-1	-	50	10	40	0

構成成分Aにおいて()内で示される数値は各構成成分のモル分率(%)を表わす

【0078】本発明の一般式1で表わされるポリマーの合成は種々の重合方法、例えば溶液重合、沈澱重合、懸濁重合、沈殿重合、塊状重合、乳化重合によって行なうことができる。またこの際回分式、半連続式、連続式等の公知の操作で合成することができる。

【0079】重合の開始方法はラジカル開始剤を用いる方法、光または放射線を照射する方法等がある。これらの重合方法、重合の開始方法は、例えば鶴田禎二「高分子合成方法」改定版(日刊工業新聞社刊、1971)や大津隆行、木下雅悦共著「高分子合成の実験法」化学同人、昭和47年刊、124~154頁に記載されている。

【0080】上記重合方法のうち、特にラジカル開始剤を用いた溶液重合法が好ましい。溶液重合法で用いられる溶剤は、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ベンゼン、トルエン、アセトニトリル、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、メタノール、エタノール、1-ブロパノール、2-ブロパノール、1-ブタノールのような種々の有機溶剤の単独あるいは2種以上の混合物でも良いし、水との混合溶媒としても良い。

【0081】重合温度は生成する共重合体の分子量、開始剤の種類などと関連して設定する必要があり0℃以下から100℃以上まで可能であるが、50~100℃の範囲で重合を行なうことが好ましい。

【0082】反応圧力は、適宜選定可能であるが、通常は、1~100kg/cm²、特に、1~30kg/cm²程度が望ましい。反応時間は、5~30時間程度である。

【0083】本発明の皮膜形成用組成物には適宜硬化触媒、あるいは硬化剤等が配合されても良く公知のものを使用することができる。本発明の皮膜形成用組成物は含フッ素ポリマー、硬化触媒及び溶媒を含有してなる。その他に、硬化促進や重合体の用途に対する性能向上させるための添加剤、添加物などを含んでいても良い。

【0084】例えば一般式1のポリマーが加水分解性シリル基を硬化反応性部位として含有する場合には、ゾルゲル反応の触媒として公知の酸あるいは塩基触媒を配合することができ、例えば塩酸、硫酸、硝酸などの無機ブレンステッド酸類、シウ酸、酢酸、ギ酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸などの有機ブレンステッド酸類、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクテート、トリイソプロポキシアルミニウム、テトラブトキシジルコニウム等のルイス酸類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア

などの無機塩基類、トリエチルアミン、ピリジン、テトラメチルエチレンジアミンなどの有機塩基類などを挙げることができるが、特に酸触媒が好ましく、中でもパラトルエンスルホン酸等の有機ブレンステッド酸類またはジブチル錫ジラウレート等のルイス酸類が好ましい。

【0085】これらの硬化触媒の添加量は触媒の種類、硬化反応性部位の違いによってまちまちであるが、一般的には皮膜形成用組成物全固形分に対して0.1～1.5質量%程度が好ましく、より好ましくは0.5～5質量%程度である。

【0086】本発明の皮膜形成用組成物は反応開始のきっかけ（エネルギー線、熱）が与えられるまでは、組成物として安定である。また、皮膜形成用組成物の保存安定性の観点から光の作用によって酸あるいは塩基等の硬化促進剤発生する化合物を使用しても良い。これらの化合物を使用する場合には、活性エネルギー線の照射によって皮膜の硬化が可能になる。

【0087】光の作用により酸を発生する化合物としては、例えば有機エレクトロニクス材料研究会（ぶんしん出版）編「イメージング用有機材料」p187～198、特開平10-282644号等に種々の例が記載されておりこれら公知の化合物を使用することができる。具体的には、 RSO_3^- （Rはアルキル基、アリール基を表す）、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 等をカウンターアイオンとするジアソニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等の各種オニウム塩、トリハロメチル基が置換したオキサジアゾール誘導体やS-トリアジン誘導体等の有機ハロゲン化物、有機酸のo-ニトロベンジルエステル、ベンゾインエスチル、イミノエスチル、ジスルホン化合物等が挙げられ、好ましくは、オニウム塩類、特に好ましくはスルホニウム塩、ヨードニウム塩類である。光の作用で塩基を発生する化合物も公知のものを使用することができ、具体的にはニトロベンジルカルバメート類、ジニトロベンジルカルバメート類等を挙げることができる。

【0088】本発明では特に光の作用により酸を発生する化合物を用いることが好ましい。このような化合物としてはスルホン酸ベンゾインエスチル等を挙げることができる。これらの光の作用により、酸あるいは塩基を発生する化合物と併用して増感色素も好ましく用いることができる。本発明の光の作用によって硬化反応を促進する化合物の添加量としては、皮膜形成用組成物中の全固形分に対して0.1～1.5質量%が好ましく、より好ましくは0.5～5質量%である。

【0089】さらに硬化を促進する目的で脱水剤を使用しても良い。脱水剤としては、例えば、カルボン酸オルトエスチル（オルト蟻酸メチル、オルト蟻酸エチル、オルト酢酸メチル等）、あるいは酸無水物（無水酢酸等）等を挙げることができる。

【0090】また、この際特開昭61-258852号等に記載のごとく有機シリケート（テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン等、各種アルコキシシラン加水分解部分縮合物）、あるいは各種シランカップリング剤（例えば γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等）を硬化剤として併用しても良い。これらの硬化剤を使用する場合には、上記含フッ素共重合体100部当り、0.5～300質量部程度の添加量とすることが好ましい。

【0091】一方、上記一般式1におけるAで表わされる架橋反応性部位がラジカル重合可能な不飽和2重結合（アクリロイル基、メタクリロイル基等）を有する場合にはラジカル重合開始剤を添加することが好ましい。ラジカル重合開始剤としては熱の作用によりラジカルを発生するもの、あるいは光の作用によりラジカルを発生するもののいずれの形態も可能である。

【0092】熱の作用によりラジカル重合を開始する化合物としては、有機あるいは無機過酸化物、有機アゾ及びジアゾ化合物等を用いることができる。具体的には、有機過酸化物として過酸化ベンゾイル、過酸化ハロゲンベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化アセチル、過酸化ジブチル、クメンヒドロペルオキシド、ブチルヒドロペルオキシド、無機過酸化物として、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等、アゾ化合物として2-アゾービス-1ソブチロニトリル、2-アゾービス-1プロピオニトリル、2-アゾービス-1シクロヘキサンジニトリル等、ジアゾ化合物としてジアゾアミノベンゼン、p-ニトロベンゼンジアゾニウム等を挙げることができる。

【0093】光の作用によりラジカル重合を開始する化合物を使用する場合は、活性エネルギー線の照射によって皮膜の硬化が行われる。このような光ラジカル重合開始剤の例としては、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物類、2,3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類や芳香族スルホニウム類がある。アセトフェノン類の例には、2,2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、1-ヒドロキシジメチルフェニルケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-4-メチルチオ-2-モルフォリノプロピオフェノンおよび2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノンが含まれる。ベンゾイン類の例には、ベンゾインベンゼンスルホン酸エスチル、ベンゾイントルエンスルホン酸エスチル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテルお

およびベンゾインイソプロピルエーテルが含まれる。ベンゾフェノン類の例には、ベンゾフェノン、2, 4-ジクロロベンゾフェノン、4, 4-ジクロロベンゾフェノンおよびp-クロロベンゾフェノンが含まれる。ホスフィンオキシド類の例には、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキシドが含まれる。これらの光ラジカル重合開始剤と併用して増感色素も好ましく用いることができる。

【0094】熱または光の作用によってラジカル重合を開始する化合物の添加量としては、炭素-炭素二重結合の重合が開始する量であれば良いが、一般的には皮膜形成用組成物中の全固形分に対して0.1~1.5質量%が好ましく、より好ましくは0.5~5質量%である。

【0095】上記一般式1で表わされる化合物がラジカル重合可能な不飽和2重結合を有する場合には他の硬化剤を併用しなくても硬化するが、硬化剤を併用しても良く、例えばこれらの不飽和結合と反応し得る多官能の不飽和モノマー（例えば、ジペンタエリスロトールヘキサ（メタ）アクリレート等、多価のアルコールから誘導される（メタ）アクリレートモノマー）を好ましい例として挙げることができる。

【0096】これらの硬化剤を添加する場合、上記含フッ素共重合体100質量部当り、0.5~300質量部程度の添加量が好ましく、特に、含フッ素共重合体100質量部当り、5.0~100質量部程度の添加量が好ましい。

【0097】上記一般式1におけるAで表わされる架橋反応性部位がカチオン重合可能な基（エポキシ基、オキセタニル基、オキサゾリル基、ビニルオキシ基等）を有する場合には、硬化触媒として上記加水分解性シリル基の硬化触媒として説明した酸触媒、光酸発生剤を添加することができる。これらの添加量の好ましい範囲も加水分解性シリル基の硬化触媒として前記した範囲と同様である。

【0098】この際特に他の硬化剤を併用しなくても良いが、適宜硬化剤を配合することもできる。硬化剤としてはこれらのカチオン重合性基と反応可能な多官能化合物（例えば、ピロメリット酸、トリメリット酸、フタル酸、マレイン酸、コハク酸等の多塩基、上記カチオン重合性基を一分子中に複数有する化合物）が好ましい。

【0099】これらの硬化剤を添加する場合、上記含フッ素共重合体100質量部当り、0.5~300質量部程度の添加量が好ましく、特に、含フッ素共重合体100質量部当り、5.0~100質量部程度の添加量が好ましい。

【0100】硬化反応性部位が水酸基等の活性水素を有する基である場合には硬化剤を配合することが好ましく、かかる硬化剤としては、例えばポリイソシアネート系、アミノプラスチ、多塩基酸またはその無水物などを挙げることができる。

【0101】ポリイソシアネート系としては、m-キシリレンジイソシアネート、トルエン-2, 4-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物、メチルシリルトリイソシアネートなどのシリルイソシアネート化合物、およびこれらイソシアネート化合物の部分縮合物、多量体や、多価アルコール、低分子量ポリエスチル皮膜などとの付加物、イソシアネート基をフェノールなどのブロック化剤でブロックしたブロックポリイソシアネート化合物などが挙げられる。

【0102】アミノプラスチとしては、メラミン類、グアナミン類、尿素類などが採用される。中でもメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの低級アルコールの1種または2種以上により少なくとも部分的にエーテル化されたメチロールメラミン（例えばヘキサメチルエーテル化メチロールメラミン、ヘキサブチルエーテル化メチロールメラミン、メチルブチル混合エーテル化メチロールメラミン、メチルエーテル化メチロールメラミン、ブチルエーテル化メチロールメラミン等）、あるいはこれらの縮合物などが好ましい例として挙げられる。

【0103】多塩基酸またはその無水物としては、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、フタル酸、無水フタル酸などの芳香族多価カルボン酸またはその無水物やマレイン酸、無水マレイン酸、コハク酸、無水コハク酸などの脂肪族多価カルボン酸またはその無水物などが例示される。

【0104】本発明において、各成分の配合量は適宜選定することが可能であるが、上記含フッ素共重合体100質量部当り、硬化剤が0.5~300質量部程度の量が好ましく、特に、含フッ素共重合体100質量部当り、硬化剤を5.0~100質量部程度とすることが好ましい。また本発明の一般式1で表わされる化合物とこれらの硬化剤をあらかじめ部分的に縮合させても良い。

【0105】上記の硬化剤とともに硬化反応を促進させるため、必要に応じて適宜硬化促進触媒を用いることができる。これらの例としては、加水分解性シリル基の硬化触媒として前記した塩基または酸触媒を挙げることができ、また前記したとおり光の作用によってこれらの触媒を生成する化合物も好ましく使用することができる。これらの添加量の好ましい範囲も加水分解性シリル基の硬化触媒として前記した範囲と同様である。

【0106】硬化反応性部位が酸無水物基または求核種によって置換され得る基である場合には、アミノ基、水酸基等の求核性基を1分子中に複数有する化合物を硬化剤として併用することが好ましい。この際硬化触媒は添加してもしなくても良いが、添加する場合にはAが加水分解性シリル基の場合の説明で上記した各種酸、塩基触媒を同様の添加量で使用することができる。硬化剤の好ましい配合量はAが活性水素を有する基の場合の説明と

して上記した範囲と同様である。

【0107】上記のように本発明の共重合体を硬化剤とともに使用する場合は、硬化剤として一般式1のAで表わされる部位と結合を形成するものを選択するのが一般的であるが、相溶性に問題がない限り、共重合体と硬化剤の結合形成は必ずしも必要ではなく種々の組み合わせが可能である。例えば基材への密着性の観点から共重合体中の官能基を選択し、皮膜硬度の観点から硬化剤を選択することもできる。直接結合を形成しなくとも、上記共重合体の形成する架橋網目と硬化剤の形成する架橋網目が相互に入り組んだいわゆるIPN構造を形成する形態も皮膜の強靭性、硬化収縮低減、密着性付与等の観点から好ましく選択することができる。

【0108】例えばポリマー-官能基/硬化剤官能基の組み合わせとして、エポキシ基/アクリル基、エポキシ基/アルコキシシリル基、エポキシ基/オキセタニル基、アクリル基/エポキシ基、アクリル基/アルコキシシリル基、アルコキシシリル基/エポキシ基、アルコキシシリル基/アクリル基、水酸基/アクリル基、水酸基/エポキシ基、水酸基/アルコキシシリル基等種々の組み合わせが可能である。

【0109】本発明の皮膜形成用組成物は、通常一般式1で表わされる共重合体を適当な溶剤に溶解して作製される。この際共重合体の濃度は、用途に応じて適宜選択されるが一般的には0.01~60質量%程度であり、好ましくは0.5~50質量%、特に好ましくは1%~20質量%程度である。

【0110】上記溶剤としては、一般式1で表わされる共重合体を含む組成物が沈殿を生じることなく、均一に溶解または分散されるものであれば特に制限はなく2種類以上の溶剤を併用することもできる。好ましい例としては、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、エーテル類（テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等）、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコール、等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、水などを挙げることができる。

【0111】本発明の皮膜形成用組成物にはさらに膜強度あるいは塗布性の改良のためにシリカ、フッ化マグネシウム等の微粒子を添加しても良く、好ましくはシリカ微粒子を添加する場合である。微粒子の平均粒径は5~50nmのものが用いられるが、好ましくは、5~30nmのものであり、特に好ましくは、粒子径8~20nmのものである。このようなシリカ微粒子は、例えばI. M. Thomas著, Appl. Opt. 25, 1481(1986)等に記載の手法に順じて、テトラアルコキシシランを原料としてアンモニア水等の触媒を用いて加水分解・重縮合することにより調整することができる。また市販のものでは、日産化学工業(株)製スノーテックスIPA-ST、同MEK-S

T、日本エアロジル(株)製AEROSIL300、同AEROSIL130、同AEROSIL50等を利用することもできる。ただし本発明においては、前記一般式1の含フッ素共重合体における構成成分Aがエポキシ基を有する場合で、エポキシ基含有硬化剤と微粒子を含有する皮膜形成用組成物を塗設、硬化させて形成された反射防止膜の形態は除かれる。

【0112】微粒子の添加量は、塗膜硬化後の全固形分の5~95質量%の範囲であり、好ましくは10~70質量%、特に好ましくは、20~60質量%の場合である。

【0113】その他本発明における皮膜形成用組成物には各種シランカップリング剤、界面活性剤、増粘剤、レベリング剤、滑り剤などの添加剤を必要に応じて適宜添加しても良い。

【0114】皮膜の硬化は、常温での乾燥、あるいは30~200°C程度の温度で1分~100時間程度加熱することにより行われる。本発明の皮膜形成用組成物が光の作用により硬化促進剤を放出する化合物を含有する際には、高圧水銀ランプ等を用いて、硬化促進剤あるいは増感色素の吸収波長に対応する光を照射することにより硬化が行われる。この際光照射後に30~200°C程度の温度で1分~10時間程度の加熱を行っても良い。

【0115】本発明の皮膜形成用組成物は硝子、プラスチック、金属、セラミックス、木材、紙等各種基板上に塗布可能である。またその用途は特に制限されるものではなく、耐候性、撥水性、耐薬品性、防汚性、低摩擦性、非粘着性等フッ素ポリマー特有の物理的性質を生かした用途（例えば建築材料用途、自動車硝子等のコーティング、調理機器用コーティングなど）、フッ素ポリマーの低誘電率特性を生かした用途（例えば「電子材料、1998年3月号、22頁」等に記載のごとく有機絶縁膜としての用途）等種々の応用展開が可能であるが、特にその低屈折率特性を生かして反射防止膜用途として好適に使用することができる。

【0116】本発明の反射防止膜は、前記皮膜形成用組成物を低屈折率層皮膜形成材料として支持体上に塗布後硬化することによって作製され、この反射防止膜は、低屈折率層のみからなる単層構成でもよく、また、中・高低屈折率層、ハードコート層などと積層した多層構成であってもよい。この反射防止膜は、前もって反射防止フィルムを形成してから画像表示装置に配置してもよく、また、画像表示装置などに直接（その場で）形成し配置してもよい。なお本発明では共重合体の官能基がエポキシ基の場合で、エポキシ基を含有する硬化剤および微粒子を含有する皮膜形成用組成物を塗設、硬化させることによって形成された反射防止膜の形態は除かれる。

【0117】以下に本発明の反射防止膜に関してさらに詳しく説明する。

【反射防止膜の層構成】本発明の好ましい実施態様として

は反射防止膜は、前記一般式 1 で表される含フッ素共重合体を含む低屈折率層が、それよりも高い屈折率を有する高屈折率層の上に形成され、2層以上の層より形成される。本発明の反射防止膜の代表的な層構成を図 1 を参照しながら説明する。

【0118】図 1 は、反射防止膜の好ましい層構成を示す断面模式図である。図 1 の (a) に示す態様は、透明支持体 4、ハードコート層 3、高屈折率層 2、そして低屈折率層 1 の順序の層構成を有する。(a) のように、高屈折率層 2 と低屈折率層 1 とを有する反射防止膜では、特開昭 59-50401 号公報に記載されているように、高屈折率層が下記式 (I)、低屈折率層が下記式 (II) をそれぞれ満足することが好ましい。

【0119】

【数 1】

$$(I) \quad \frac{m}{4} \lambda \times 0.7 < n_1 d_1 < \frac{m}{4} \lambda \times 1.3$$

【0120】式中、m は正の整数 (一般に 1、2 または 3) であり、 n_1 は高屈折率層の屈折率であり、そして、 d_1 は高屈折率層の層厚 (nm) である。

【0121】

【数 2】

$$(II) \quad \frac{n}{4} \lambda \times 0.7 < n_2 d_2 < \frac{n}{4} \lambda \times 1.3$$

【0122】式中、n は正の奇数 (一般に 1) であり、 n_2 は低屈折率層の屈折率であり、そして、 d_2 は低屈折率層の層厚 (nm) である。高屈折率層の屈折率 n_1 は、一般に透明フィルムより少なくとも 0.05 高く、そして、低屈折率層の屈折率 n_2 は、一般に高屈折率層の屈折率より少なくとも 0.1 低くかつ透明フィルムより少なくとも 0.05 低い。屈折率は、アッベ屈折率計を用いる測定や、層表面からの光の反射率からの見積もりにより求めることができる。本発明において、低屈折率、中屈折率 (後述)、高屈折率という語の意味は反射防止膜の構成層間での屈折率の相対的な大きさの関係をいう。

【0123】高屈折率層の屈折率 n_1 は、一般に 1.5 0 ~ 2.50 の範囲にあり、1.57 ~ 2.40 であることが好ましく、1.60 ~ 2.2 の範囲にあることが特に好ましい。

【0124】低屈折率層の屈折率 n_2 は一般に 1.20 ~ 1.49 の範囲にあり、1.20 ~ 1.45 であることがより好ましく、1.20 ~ 1.43 の範囲にあることが特に好ましい。

【0125】高屈折率層の膜厚 (d_1) および低屈折率層の膜厚 (d_2) はそれぞれ一般に 50 ~ 400 nm の範囲にあり、50 ~ 200 nm の範囲にあることが好ましく、50 ~ 150 nm の範囲にあることが特に好ましい。

【0126】図 1 の (b) に示す別の好ましい態様は、

透明支持体 4、ハードコート層 3、中屈折率層 5、高屈折率層 2、そして低屈折率層 1 の順序の層構成を有する。(b) のように、中屈折率層 5、高屈折率層 2 と低屈折率層 1 とを有する反射防止膜では、特開昭 59-50401 号公報に記載されているように、中屈折率層が下記式 (III)、高屈折率層が下記式 (IV)、低屈折率層が下記式 (V) をそれぞれ満足することが好ましい。

【0127】

【数 3】

$$(III) \quad \frac{h}{4} \lambda \times 0.7 < n_3 d_3 < \frac{h}{4} \lambda \times 1.3$$

【0128】式中、h は正の整数 (一般に 1、2 または 3) であり、 n_3 は中屈折率層の屈折率であり、そして、 d_3 は中屈折率層の層厚 (nm) である。

【0129】

【数 4】

$$(IV) \quad \frac{j}{4} \lambda \times 0.7 < n_4 d_4 < \frac{j}{4} \lambda \times 1.3$$

【0130】式中、j は正の整数 (一般に 1、2 または 3) であり、 n_4 は高屈折率層の屈折率であり、そして、 d_4 は高屈折率層の層厚 (nm) である。

【0131】

【数 5】

$$(V) \quad \frac{k}{4} \lambda \times 0.7 < n_5 d_5 < \frac{k}{4} \lambda \times 1.3$$

【0132】式中、k は正の奇数 (一般に 1) であり、 n_5 は低屈折率層の屈折率であり、そして、 d_5 は低屈折率層の層厚 (nm) である。

【0133】中屈折率層の屈折率 n_3 は、一般に 1.50 ~ 1.70 の範囲にあり、高屈折率層の屈折率 n_4 は、一般に 1.70 ~ 2.50 の範囲にある。低屈折率層の好ましい屈折率 n_5 は上記 n_2 で説明した範囲と同じである。

【0134】中屈折率層 (d_3)、高屈折率層 (d_4)、および低屈折率層 (d_5) の膜厚は好ましくは一般に 50 ~ 400 nm であり、より好ましくは 50 ~ 200 nm、特に好ましくは 50 ~ 120 nm である。

【0135】ハードコート層は屈折率が 1.60 以下であることが好ましく、中屈折率層 (n_3) は高屈折率層 (n_4) とハードコート層の中間の屈折率が好ましい。ハードコート層の膜厚は好ましくは 1 μm ~ 100 μm の範囲にあり、5 ~ 20 μm が好ましく、特に好ましくは 5 ~ 10 μm の場合である。

【0136】また、式 (I) ~ (V) 中の λ は可視光線の波長であり、可視領域の反射防止層として用いる場合の λ は 380 ~ 680 nm の範囲の値であり、可視光線以外にも可視領域近傍の紫外線、赤外線に対しても有効である。ここで記載した高屈折率、中屈折率、低屈折率とは層相互の相対的な屈折率の高低をいう。例えば中屈折率層は高屈折率層に添加する高屈折率無機微粒子の含

率をかえるなどの方法で作製される。以上の層構成を有する本発明の反射防止膜において少なくとも、本発明に従い一般式1で表される含フッ素共重合体を含有し改良された低屈折率層を用いる。

【0137】[低屈折率層] 低屈折率層は図1の(a)

(b)に示すごとく高屈折率層の上層に配置される。低屈折率層の上側が反射防止膜の表面である。低屈折率層の屈折率、膜厚は上記したとおりである。低屈折率層のヘイズは、3%以下であることが好ましく、2%以下であることがさらに好ましく、1%以下であることが最も好ましい。具体的な低屈折率層の強度は、1kg荷重の鉛筆硬度試験でH以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

【0138】[高・中屈折率層] 本発明の反射防止膜が、多層膜の態様をとる場合、一般に、低屈折率層は、低屈折率層より高い屈折率を有する少なくとも一層（即ち、前記の高屈折率層、中屈折率層）と共に用いられる。

【0139】上記低屈折率層より高い屈折率を有する層を形成するための有機材料としては、熱可塑性皮膜（例、ポリスチレン、ポリスチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリスチレン以外の芳香環、複素環、脂環式環状基を有するポリマー、またはフッ素以外のハロゲン基を有するポリマー）；熱低屈折率層形成組成物（例、メラミン皮膜、フェノール皮膜、またはエポキシ皮膜などを硬化剤とする皮膜組成物）；ウレタン形成性組成物（例、脂環式または芳香族イソシアネートおよびポリオールの組み合わせ）；およびラジカル重合性組成物（上記の化合物（ポリマー等）に二重結合を導入することにより、ラジカル硬化を可能にした変性皮膜またはプレポリマーを含む組成物）などを挙げることができる。高い皮膜形成性を有する材料が好ましい。上記より高い屈折率を有する層は、有機材料中に分散した無機系微粒子も使用することができる。上記に使用される有機材料としては、一般に無機系微粒子が高屈折率を有するため有機材料単独で用いられる場合よりも低屈折率のものも用いることができる。そのような材料として、上記に述べた有機材料の他、アクリル系を含むビニル系共重合体、ポリエステル、アルキド皮膜、繊維素系重合体、ウレタン皮膜およびこれらを硬化せしめる各種の硬化剤、硬化性官能基を有する組成物など、透明性があり無機系微粒子を安定に分散せしめる各種の有機材料を挙げることができる。

【0140】さらに有機置換されたケイ素系化合物をこれに含めることができる。これらのケイ素系化合物は下記一般式で表される化合物、あるいはその加水分解生成物である。: R^a-mR^b-nS i Z (4-m-n) (ここでR^a及びR^bは、それぞれアルキル基、アルケニル基、アリール基、またはハロゲン、エポキシ、アミノ、メルカプ

ト、メタクリロイルまたはシアノで置換された炭化水素基を表し、Zは、アルコキシル基、アルコキシアルコキシル基、ハロゲン原子へアシルオキシ基から選ばれた加水分解可能な基を表し、m+nが1または2である条件下で、m及びnはそれぞれ0、1または2である。)

【0141】これらに分散される無機系微粒子の好ましい無機化合物としては、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、アンチモンなどの金属元素の酸化物を挙げることができる。これらの化合物は、微粒子状で、即ち

10 粉末または水および/またはその他の溶媒中へのコロイド状分散体として、市販されている。これらをさらに上記の有機材料または有機ケイ素化合物中に混合分散して使用する。

【0142】上記より高い屈折率を有する層を形成する材料として、被膜形成性で溶剤に分散し得るか、それ自身が液状である無機系材料（例、各種元素のアルコキシド、有機酸の塩、配位性化合物と結合した配位化合物（例、キレート化合物）、無機ポリマー）を挙げることができる。これらの好適な例としては、チタンテトラエ

20 トキシド、チタンテトラ-i-プロポキシド、チタンテトラ-n-プロポキシド、チタンテトラ-n-ブトキシド、チタンテトラ-sec-ブトキシド、チタンテトラ-tert-ブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ-i-プロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、アンチモントリエトキシド、アンチモントリブトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ-i-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-n-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-n-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-sec-ブトキシド及びジルコニウムテトラ-tert-ブトキシドなどの金属アルコレート化合物；ジイソプロポキシチタニウムビス（アセチルアセトネート）、ジブトキシチタニウムビス（アセチルアセトネート）、ジエトキシチタニウムビス（アセチルアセトネート）、ビス（アセチルアセトジルコニウム）、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムジ-n-ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ-i-プロポキシドモノメチルアセトアセテート及びトリ-n-ブトキシドジルコニウムモノエチルアセトアセテートなどのキレート化合物；さらには炭素ジルコニルアンモニウムあるいはジルコニウムを主成分とする無機ポリマーなどを挙げることができる。上記に述べた他に、屈折率が比較的低いが上記の化合物と併用できるものとしてとくに各種のアルキルシリケート類もしくはその加水分解物、微粒子状シリカとくにコロイド状に分散したシリカゲルも使用することができる。

【0143】高屈折率層の屈折率は、膜厚は上記した通りである。高屈折率層のヘイズは、5%以下であることが好ましく、3%以下であることがさらに好ましく、1%以下であることが最も好ましい。具体的な高屈折率層の強度は、1kg荷重の鉛筆硬度でH以上であることが

50

好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

【0144】中屈折率層の屈折率は、低屈折率層の屈折率と高屈折率層の屈折率との間の値となるように調整する。中屈折率層の屈折率は、1.50～1.70であることが好ましい。高屈折率層に無機微粒子とポリマーを用い、中屈折率層は、高屈折率層よりも屈折率を低めに調節して形成することが特に好ましい。中屈折率層のヘイズは、3%以下であることが好ましい。

【0145】[その他の層]反射防止膜には、さらに、ハードコート層、防湿層、帯電防止層、下塗り層や保護層を設けてもよい。ハードコート層は、透明支持体に耐傷性を付与するために設ける。ハードコート層は、透明支持体とその上の層との接着を強化する機能も有する。ハードコート層は、アクリル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、エポキシ系ポリマー、シリコン系ポリマーやシリカ系化合物を用いて形成することができる。顔料をハードコート層に添加してよい。アクリル系ポリマーは、多官能アクリレートモノマー（例、ポリオールアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート）の重合反応により合成することが好ましい。ウレタン系ポリマーの例には、メラミンポリウレタンが含まれる。シリコン系ポリマーとしては、シラン化合物（例、テトラアルコキシシラン、アルキルトリアルコキシシラン）と反応性基（例、エポキシ、メタクリル）を有するシランカップリング剤との共加水分解物が好ましく用いられる。二種類以上のポリマーを組み合わせて用いてもよい。シリカ系化合物としては、コロイダルシリカが好ましく用いられる。ハードコート層の強度は、1kg荷重の鉛筆硬度で、H以上である好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。透明支持体の上には、ハードコート層に加えて、接着層、シールド層、滑り層や帯電防止層を設けてもよい。シールド層は、電磁波や赤外線を遮蔽するために設けられる。

【0146】[透明支持体]反射防止膜をCRT画像表示面やレンズ表面に直接設ける場合を除き、反射防止膜は透明支持体を有することが好ましい。透明支持体としては、ガラス板よりもプラスチックフィルムの方が好ましい。プラスチックフィルムの材料の例には、セルロースエステル（例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース）、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル（例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート）、ポリスチレン（例、シンジオタクチックポリスチレン）、ポリオレフィン（例、ポリプロピレ

ン、ポリエチレン、ポリメチルベンテン）、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリメチルメタクリレートおよびポリエーテルケトンが含まれる。トリアセチルセルロース、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレートが好ましい。透明支持体の光透過率は、80%以上であることが好ましく、86%以上であることがさらに好ましい。透明支持体のヘイズは、2.0%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがさらに好ましい。透明支持体の屈折率は、1.4～1.7であることが好ましい。透明支持体には、赤外線吸収剤あるいは紫外線吸収剤を添加してもよい。赤外線吸収剤の添加量は、透明支持体の0.01～20質量%であることが好ましく、0.05～10質量%であることがさらに好ましい。滑り剤として、不活性無機化合物の粒子を透明支持体に添加してもよい。無機化合物の例には、SiO₂、TiO₂、BaSO₄、CaCO₃、タルクおよびカオリンが含まれる。透明支持体に、表面処理を実施してもよい。表面処理の例には、薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線照射処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理およびオゾン酸化処理が含まれる。グロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ放電処理および火焰処理が好ましく、グロー放電処理と紫外線処理がさらに好ましい。

【0147】[反射防止膜の形成]反射防止膜が、単層又は前記のように多層の構成をとる場合は、各層は、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法やエクストルージョンコート法（米国特許2681294号明細書記載）により、塗布により形成することができる。二層以上を同時に塗布してもよい。同時塗布の方法については、米国特許2761791号、同2941898号、同3508947号、同3526528号の各明細書および原崎勇次著、コーティング工学、253頁、朝倉書店（1973）に記載がある。

【0148】反射防止膜の反射率は低いほど好ましい。具体的には450～650nmの波長領域での平均反射率が2%以下であることが好ましく、1%以下であることがさらに好ましく、0.7%以下であることが最も好ましい。反射防止膜（下記のアンチグレア機能がない場合）のヘイズは、3%以下であることが好ましく、1%以下であることがさらに好ましく、0.5%以下であることが最も好ましい。反射防止膜の強度は、1kg荷重の鉛筆硬度で、H以上である好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

【0149】本発明の反射防止フィルムでは、表面にアンチグレア機能（即ち、入射光を表面で散乱させて膜周囲の景色が膜表面に移るのを防止する機能）を有してい

ても良い。微細な凹凸の形成は、従来公知のいずれの方法でも良いが、例えば、透明フィルムの表面に微細な凹凸を形成し、そしてその表面に反射防止フィルム（例、低屈折率層等）を形成することにより得ることができる。また無機又は有機の微粒子（粒径：50 nm～2 μm）を低屈折率層、高屈折率層、中屈折率層あるいはハードコート層に少量（0.1～50質量%）添加してもよい。あるいは、特開平2000-329905号、同275404号公報に記載のごとく、低屈折率層形成後にエンボス加工を施すことにより微細凹凸を形成しても良い。

【0150】低屈折率層および高屈折率層の2層で構成される反射防止フィルムにおいては、高屈折率層に有機または無機化合物の粒子を添加することが好ましく、例えば、シリカ粒子やTiO₂粒子、架橋アクリル粒子、架橋スチレン粒子、メラミン皮膜粒子、ベンゾグアニン皮膜粒子、などが好ましく用いられる。この場合平均粒径は1.0～10.0 μmが好ましく、1.5～7.0 μmがより好ましい。また、粒子の形状としては、真球、不定形、のいずれも使用できる。異なる2種以上の粒子を併用して用いてもよい。粒子の塗布量は、好ましくは10～1000 mg/m²、より好ましくは30～100 mg/m²である。また、高屈折率層の膜厚の2分の1よりも大きい粒径のシリカ粒子が、該シリカ粒子全体の40～100%を占めることが好ましい。粒度分布はコールターカウンター法や遠心沈降法等により測定できるが、分布は粒子数分布に換算して考える。高屈折率層の膜厚は1～10 μmが好ましく、1.2～6 μmがより好ましい。

【0151】上記のごとく反射防止膜がアンチグレア機能を有する場合、反射防止膜のヘイズは、3～30%であることが好ましく、5～20%であることがさらに好ましく、7～20%であることが最も好ましい。

【0152】反射防止膜は、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や陰極管表示装置（CRT）のような画像表示装置に適用する。反射防止膜は、高屈折率層が画像表示装置の画像表示面側になるように配置する。反射防止膜が透明支持体を有する場合は、透明支持体側を画像表示装置の画像表示面に接着する。このような反射防止フィルムを有する画像表示装置は、入射光の反射が防止され、視認性が格段に向上する。本発明の反射防止フィルムを備えた液晶表示装置（LCD）としては、例えば、透明電極を有する一对の基板とその間に封入されたネマチック液晶からなる液晶セル、及び液晶セルの両側に配置された偏光板からなり、少なくとも一方の偏光板の表面に本発明の反射防止フィルムを備えている形態を挙げることができる。反射防止膜は、さらに、ケースカバー、光学用レンズ、眼鏡用レンズ、ウインドウシールド、ライトカバーやヘルメ

ットシールドにも利用できる。

【0153】

【実施例】以下に実施例に基づき本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、下記の実施例、合成例中、特に断らない限り%は質量%を表す。下記合成例中でポリマーの屈折率はアッペ屈折計（アタゴ（株）製）にて20℃の温度で測定された値を示す。

【0154】<合成例>

10 合成例1：P-19の合成

1) M1-(5)の合成

1H, 1H-ペーフルオロオクタノールの84 g および硫酸水素テトラ-n-ブチルアンモニウム17 gを混合したところに、33.8 gの水酸化ナトリウムを50 mlの水に溶解した水酸化ナトリウム水溶液を加え室温で30分間攪拌した。さらに、クロロエチルビニルエーテルの89.8 g およびトルエン90 mlを加え80℃で5時間加熱攪拌した。反応液に酢酸エチルを加え水洗し、有機層を抽出、硫酸マグネシウムにて乾燥後、減圧下溶媒を留去した。更に減圧蒸留により生成することにより目的物M1-(5)を得た（沸点79.5～80℃、800 Pa）。

【0155】2) P-19の合成

内容量1Lの硝子製攪拌機付オートクレーブ（耐圧硝子工業社製）に酢酸エチル180 ml、M1-(5) 31.9 g およびγ-トリメトキシシリルプロピルビニルエーテル（構成成分A-1に対応する単量体成分、特開昭48-62726号記載の方法に従って合成）21.0 g、過酸化ジラウロイル1.29 gを仕込み、系内を脱気して窒素ガスで置換した。さらにヘキサフルオロプロピレン（HFP）25.4 gをオートクレーブ中に導入して65℃まで昇温した。オートクレーブ内の温度が65℃に達した時点の圧力は2.05 kg/cm²であった。該温度を保持し20時間攪拌を続け、圧力が0.95 kg/cm²に達した時点で加熱をやめ放冷した。室温まで内温が下がった時点で未反応のモノマーを追い出し、オートクレーブを開放して反応液を取り出した。濃縮後、ポリマーを少量の酢酸エチルに溶解し、n-ヘキサンにて再沈殿を行った。得られたポリマーを更に二回n-ヘキサンにて再沈殿を行うことによって残存モノマーを完全に除去した。該ポリマーを減圧下乾燥させることによりP-19を得た。ポリマー収量は45 gであった。得られたポリマーの組成分析を元素分析およびNMRを用いて行ったところ、M1-(5)/HFP/A-1=20/50/30で（モル比）であった。ポリマー中の架橋反応性基（アルコキシリル基）の含率は1.3 mmol/gである。またポリマーの屈折率は1.38であった。

30 30 n-ヘキサンにて再沈殿を行うことによって残存モノマーを完全に除去した。該ポリマーを減圧下乾燥させることによりP-19を得た。ポリマー収量は45 gであった。得られたポリマーの組成分析を元素分析およびNMRを用いて行ったところ、M1-(5)/HFP/A-1=20/50/30で（モル比）であった。ポリマー中の架橋反応性基（アルコキシリル基）の含率は1.3 mmol/gである。またポリマーの屈折率は1.38であった。

<元素分析値>

C	H	Si	F
実測値 32.65%	3.22%	3.56%	49.58%
計算値 32.77%	3.14%	3.65%	49.36%

【0156】合成例2；P-6の合成

1) M1-(1)の合成

1H, 1H-パーフルオロペンタノールの100gおよび硫酸水素テトラ-n-ブチルアンモニウム20gを混合したところに、69gの水酸化ナトリウムを100m1の水に溶解した水酸化ナトリウム水溶液を加え室温で30分間攪拌した。さらに、クロロエチルビニルエーテルの183.8gおよびトルエン150m1を加え80°Cで5時間加熱攪拌した。反応液に酢酸エチルを加え水洗し、有機層を抽出、硫酸マグネシウムにて乾燥後、減圧下溶媒を留去した。更に減圧蒸留により生成することにより目的の含フッ素ビニルエーテル化合物100gを得た（沸点73～76°C、1064Pa）。

【0157】2) 2-グリシジルオキシエチルビニルエーテル（A-37）の合成

ヒドロキシエチルビニルエーテルの500gおよび硫酸水素テトラ-n-ブチルアンモニウム50gを混合したところに、水酸化ナトリウムの340gを380m1の水に溶解した水酸化ナトリウム水溶液を30分間で加えさらに1時間室温で攪拌した。さらにクロロメチルオキシランの78.8gを加え60°Cで2時間攪拌した。反応液に酢酸エチルを加え水洗し、有機層を抽出、硫酸マグネシウムにて乾燥後、減圧下溶媒を留去した。更に減圧蒸留により生成することにより2-グリシジルオキシエチルビニルエーテル（A-37）530gを得た（沸点65°C、532Pa）。

【0158】3) P-6の合成

内容量100m1のステンレス製攪拌機付オートクレーブ（耐圧硝子工業社製）に酢酸エチル25m1、およびM1-(1)の7.84g、2-グリシジルオキシエチルビニルエーテル（A-37）5.61g、過酸化ジラウロイル0.34gを仕込み、系内を脱気して窒素ガスで置換した。さらにヘキサフルオロプロピレン（HFP）9.74gをオートクレーブ中に導入して65°Cまで昇温した。オートクレーブ内の温度が65°Cに達した時点の圧力は5.4kg/cm²であった。該温度を保持し8時間攪拌を続け、圧力が3.2kg/cm²に達した時点で加熱をやめ放冷した。室温まで内温が下がった時点で未反応のモノマーを追い出し、オートクレーブを開放して反応液を取り出した。濃縮後、ポリマーを少量の酢酸エチルに溶解し、n-ヘキサンにて再沈殿を行った。得られたポリマーを更に二回n-ヘキサンにて再沈殿を行うことによって残存モノマーを完全に除去した。該ポリマーを減圧下乾燥させることによりP-6を得た。ポリマー収量は8.7gであった。得られたポリマーの組成分析を元素分析およびNMRを用いて行ったところ、H

F P /2-(1H, 1H, 5H-パーフルオロペンタニルオキシ)エチルビニルエーテル（M1-(1)）/2-グリシジルオキシエチルビニルエーテル（A-37）=50/20/30（モル比）の共重合体であった。またポリマーの屈折率は1.396であった。

【0159】合成例3；P-4の合成

内容量100m1のステンレス製攪拌機付オートクレーブ（耐圧硝子工業社製に酢酸エチル25m1、およびM1-(1)の10g、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル（A-34）2.56g、過酸化ジラウロイル0.21gを仕込み、系内を脱気して窒素ガスで置換した。さらにヘキサフルオロプロピレン（HFP）9.92gをオートクレーブ中に導入して65°Cまで昇温した。オートクレーブ内の温度が65°Cに達した時点の圧力は6.7kg/cm²であった。該温度を保持し8時間攪拌を続け、圧力が4.5kg/cm²に達した時点で加熱をやめ放冷した。室温まで内温が下がった時点で未反応のモノマーを追い出し、オートクレーブを開放して反応液を取り出した。濃縮後、ポリマーを少量の酢酸エチルに溶解し、大過剰のメタノールにて再沈殿を行った。得られたポリマーを更に二回メタノールにて再沈殿を行うことによって残存モノマーを完全に除去した。該ポリマーを減圧下乾燥させることによりP-4を得た。ポリマー収量は8.7gであった。得られたポリマーの組成分析を元素分析およびNMRを用いて行ったところ、HFP /2-(1H, 1H, 5H-パーフルオロペンタニルオキシ)エチルビニルエーテル（M1-(1)）/4-ヒドロキシブチルビニルエーテル（A-34）=50/30/20（モル比）の共重合体であった。またポリマーの屈折率は1.385であった。

【0160】合成例4；P-16の合成

上記で得られたP-4の10gを酢酸エチル50m1に溶解し、氷冷下トリエチルアミンの1.87gおよびイルガノックス1010（チバガイギー社製重合禁止剤）の0.1gを加えた。さらに攪拌下アクリル酸クロライドの1.68gを酢酸エチル10m1で希釈した溶液を滴下し、反応液を室温下5時間攪拌した。該反応液を水洗し有機層を抽出後、硫酸マグネシウムにより乾燥させ、減圧下濃縮した。さらに得られたポリマーを少量の酢酸エチルに溶解し大量のヘキサンに投入して再沈殿を行った。該再沈殿操作を2回繰り返し、得られたポリマーを減圧下乾燥させることによりP-16を得た。ポリマー収量は6gであった。得られたポリマーのNMR解析の結果、P-4の水酸基はほぼ完全にアクリル基で修飾されていることが分かった。またポリマーの屈折率は1.389であった。

【0161】本発明の他の含フッ素共重合体も上記合成例と同様にして合成される。

【0162】比較化合物1～4の合成

50 合成例2と同様の操作で、共重合体成分、仕込み組成を

41

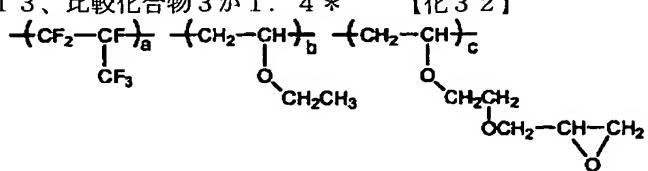
変更することにより、比較化合物1～4を得た。得られたポリマーの屈折率はそれぞれ比較化合物1が1.42
比較化合物2が1.413、比較化合物3が1.4*

1、比較化合物2が1.413、比較化合物3が1.4*

*25、比較化合物4が1.417であった。

42

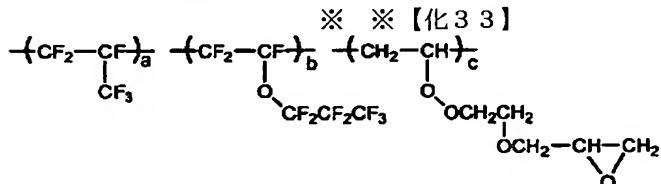
【0163】



ランダム共重合体 (a, b, cは各構成成分のモル分率を表す)

	a / b / c
比較化合物1	50/10/40
比較化合物2	50/20/30

【0164】



ランダム共重合体 (a, b, cは各構成成分のモル分率を表す)

	a / b / c
比較化合物3	40/10/50
比較化合物4	30/20/50

【0165】比較化合物5の合成 (特開平8-9232
3号公報実施例5記載の化合物)

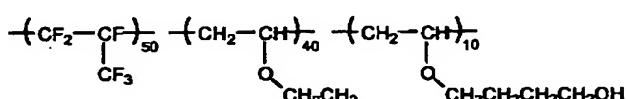
ヘキサフルオロプロピレン (HFP) の143g、エチルビニルエーテル (EVE) の50gおよびヒドロキシ

ブチルビニルエーテル (HBVE) の20gを用いて上記同様の操作により重合を行い、比較化合物5を合成し

【0166】
比較化合物5

★た。得られたポリマーの組成分析を元素分析およびNMRを用いて行ったところ、HFP/EVE/HBVE=50/40/10 (モル比) であった。またポリマーの屈折率は1.385であった。

【化34】



(ランダム共重合体)

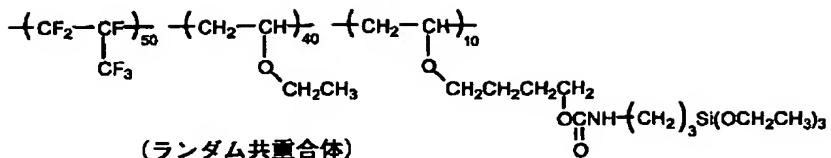
【0167】比較化合物6の合成 (特開平10-147
749号公報実施例5記載の化合物)

上記比較化合物1の10gおよびγ-トリエトキシシリルプロピルイソシアネート1g、ジブチルチジラウレート1mgをメチルエチルケトン50g中混合し、窒素ガス雰囲気下、20℃で12時間攪拌することにより、

40 水酸基の一部をアルコキシシリル基に変成した比較化合物6のMEK溶液を得た。固形分屈折率は1.394であった。

【0168】

【化35】

43
比較化合物6

【0169】比較化合物7の合成

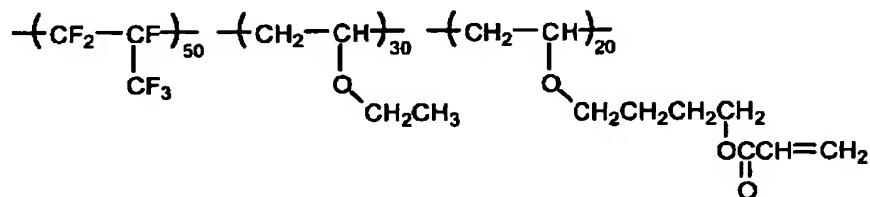
上記合成例4と同様にして水酸基含有ポリマーに対し
て、アクリル酸クロライドを作用させることにより比較
化合物7を合成した。ポリマーの屈折率は1.403で*

比較化合物7

* あつた。

【0170】

10 【化36】



【0171】<実施例1；硬化皮膜の評価>本発明の共重合体(P-5、30)および比較化合物1~4をそれぞれメチルイソブチルケトンに30質量%の濃度になるように溶解し、光酸発生剤UVI6990(ユニオンカーバイド日本(株)社製)を共重合体に対して5質量%添加した液を作製した。該皮膜形成用組成物を硝子基盤上に塗布乾燥した後、500mJ/cm²のエネルギーで紫外線を照射、さらに120°Cで10分間加熱することにより厚さ約20μmの皮膜を形成した。該皮膜の硬度を微小硬度計(（株）フィッシャー・インスツルメンツ30製：フィッシャースコープH100VP-HCU)を用※

表3

※いて測定した。この際、ダイヤモンド製の四角錐圧子(先端対面角度；136°)を使用し、押し込み深さが1μmを超えない範囲で、適当な試験荷重下での押し込み深さを測定した。ユニバーサル硬度値は試験荷重をその試験荷重で生じた圧痕の幾何学的形状から計算される表面積で割った値で表される。各皮膜のユニバーサル硬度値(HU)および硬化皮膜の屈折率(20°Cの温度でアッペ屈折計(アタゴ(株)製)にて測定)を表3に示した。

【0172】

【表3】

含フッ素共重合体	ユニバーサル硬度値(N/mm ²)	硬化皮膜屈折率
P-5 (本発明)	98.9	1.420
P-30 (本発明)	99.5	1.410
比較化合物1 (比較例)	92.4	1.432
比較化合物2 (比較例)	23.2	1.422
比較化合物3 (比較例)	72.7	1.436
比較化合物4 (比較例)	27	1.433

【0173】本発明の含フッ素共重合体P-5、およびP-30は高硬度化と低屈折率化の両立の観点から比較化合物1~4に比べて優れることが分かる。すなわち、エチルビニルエーテルを共重合した比較化合物1に対しては硬度が優れるとともに本発明の共重合体の方が屈折率が低く、比較化合物2に対しては、屈折率はほぼ同等でも皮膜硬度の点で優れていることが分かる。一方パーエフルオロ(プロピルビニルエーテル)を共重合した比較化合物3および4は大きく劣ることが分かる。

【0174】<実施例2；反射防止膜の評価>

低屈折率層用塗布液の調製

下記表4に示す各成分を混合し、メチルエチルケトンに

溶解して固形分5%の低屈折率層用塗布液を作製した。表4中の()内は各成分の固形分の質量部を表わす。また表中、コロイダルシリカは日産化学工業(株)製MEK-STを表わす。サイメル303は三井サイテック(株)製メチロール化メラミンを表わす。タケネートーとはD110は武田薬品工業(株)製イソシアネート系硬化剤を表わす。DPHAは日本化薬(株)製ジペンタエリスロトールヘキサアクリレートを表す。OXT221は東亜合成(株)製2官能オキセタン系硬化剤を表わす。TEOSゾルはテトラエトキシシラン10gに対して0.01N塩酸の2.26gを添加し、5時間攪拌して調製したゾル液を表わす。SiNCOはγ-トリエトキシ

50

シリルプロピルイソシアネートを表わし、比較化合物6と同様、含フッ素共重合体に対してあらかじめ反応させて使用した。UVI6990はユニオンカーバイド日本(株) 製光酸発生剤を表す。IRG907はチバガイギ*

表4

*一 (株) 製光ラジカル重合開始剤を表す。DETXは日本化薬製光増感剤を表す。

【0175】

【表4】

塗布液	含フッ素ポリマー	硬化剤	硬化触媒	コロイダルシリカ
Ln1	P-1 (100)		UVI6990 (6)	
Ln2	P-1 (70)		UVI6990 (6)	(30)
Ln3	P-1 (70)	TEOS・ジル (30)	UVI6990 (6)	
Ln4	P-19 (70)		UVI6990 (6)	(30)
Ln5	P-20 (70)		UVI6990 (6)	(30)
Ln6	P-38 (70)		UVI6990 (6)	(30)
Ln7	P-42 (70)		UVI6990 (6)	(30)
Ln8	P-27 (56)	SiNCO (14)	UVI6990 (6)	(30)
Ln9	P-5 (100)		UVI6990 (6)	
Ln10	P-5 (80)		UVI6990 (6)	(20)
Ln11	P-6 (70)	OXT221 (30)	UVI6990 (6)	
Ln12	P-31 (70)		UVI6990 (6)	(30)
Ln13	P-13 (100)		IRG907 (6) DETX (2)	
Ln14	P-15 (100)		IRG907 (6) DETX (2)	
Ln15	P-33 (80)	DPHA (20)	IRG907 (6) DETX (2)	
Ln16	P-27 (56)	サイメル303 (14)	バラトルエンスルホン酸 (2)	(30)
Ln17	P-27 (56)	タケネートD110 (14)	ジブチルチジラウレート (1)	(30)
Ln18 (比較例1)	比較化合物6 (100)		UVI6990 (6)	
Ln19 (比較例2)	比較化合物6 (70)		UVI6990 (6)	(30)
Ln20 (比較例3)	比較化合物5 (80)	サイメル303 (20)	バラトルエンスルホン酸 (2)	
Ln21 (比較例4)	比較化合物5 (56)	サイメル303 (14)	バラトルエンスルホン酸 (2)	(30)
Ln22 (比較例5)	比較化合物1 (100)		UVI6990 (6)	
Ln23 (比較例6)	比較化合物3 (100)		UVI6990 (6)	
Ln24 (比較例7)	比較化合物7 (100)		IRG907 (6) DETX (2)	

【0176】第一層(ハードコート層)用塗布液の調製
ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA(商品名)、日本化薬(株)製)125gおよびウレタンアクリレートオリゴマー(UV-6300B(商品名)、日本合成化学工業(株)製)125gを、439gの工業用変性エタノールに溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤(イルガキュア907(商品名)、チバガイギー社製)7.5gおよび光増感剤(カヤキュア-DETX(商品名)、日本化薬(株)製)5.0gを49gのメチルエチルケトンに溶解した溶液を加えた。混合物を攪拌した後、1ミクロンメッシュのフィルターでろ過してハードコート層の塗布液を調製した。

【0177】二酸化チタン分散物の調製

コア/シェル構造の二酸化チタン微粒子(TTO-5550

B(商品名)、石原産業(株)製)30質量部、アニオニ性ジアクリレートモノマー(PM21(商品名)、日本化薬(株)製)4.5質量部、カチオン性メタクリレートモノマー(DMAEA(商品名)、興人(株)製)0.3質量部およびメチルエチルケトン65.2質量部を、サンドグラインダーにより分散し、二酸化チタン分散物を調製した。

【0178】第二層(中屈折率層)塗布液の調製

シクロヘキサンノン151.9gおよびメチルエチルケトン37.0gに、光重合開始剤(イルガキュア907(商品名)、チバガイギー社製)0.14gおよび光増感剤(カヤキュア-DETX(商品名)、日本化薬(株)製)0.04gを溶解した。さらに上記二酸化チタン分散物6.1gおよびジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリ

レートの混合物 (D P H A、日本化薬 (株) 製) 2. 4 g を加え、室温で 30 分間攪拌した後、1 ミクロンのメッシュのフィルターでろ過して、中屈折率層用塗布液を調製した。

【0179】第三層(高屈折率層) 塗布液の調製

シクロヘキサン 152. 8 g およびメチルエチルケトン 37. 2 g に、光重合開始剤 (イルガキュア 907 (商品名)、チバーガイギー社製) 0. 06 g および光増感剤 (カヤキュア-DETX (商品名)、日本化薬 (株) 製) 0. 02 g を溶解した。さらに、二酸化チタン分散物 13. 13 g およびジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (D P H A (商品名)、日本化薬 (株) 製) 0. 76 g を加え、室温で 30 分間攪拌した後、1 ミクロンのメッシュのフィルターでろ過して、高屈折率層用塗布液を調製した。

【0180】反射防止フィルムの作成

80 ミクロンの厚さのトリアセチルセルロースフィルム (TAC-TD 80U (商品名)、富士写真フィルム (株) 製) に、ゼラチン下塗り層を設け、ゼラチン下塗り層の上に、上記のハードコート層の塗布液を、バーコータを用いて塗布し、120°Cで乾燥した。次に窒素雰囲気下紫外線を照射して、塗布層を硬化させ、厚さ 7. 5 ミクロンのハードコート層を形成した。続いて、上記中屈折率層用の塗布液をハードコート層の上にバーコータを用いて塗布し、120°Cで乾燥した後、窒素雰囲気下紫外線を照射して塗布層を硬化させ、中屈折率層 (屈折率: 1. 72、厚さ: 81 nm) を形成した。続いて、中屈折率層の上に上記高屈折率層用塗布液をバーコータを用いて塗布し、120°Cで乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、高屈折率層 (屈折率: 1. 92、厚さ: 53 nm) を形成した。さらに、上記表 4 に示した低屈折率層用塗布液 (本発明 L n 1 ~ L n 15 および比較例 L n 18, 19, 22 ~ 24) を高屈折率

層上にバーコータを用いて厚さ 85 nm となる様に塗布し、窒素雰囲気下紫外線を照射した後、120°Cで 10 分間乾燥して、低屈折率層を形成した。同様に上記表 4 に示した低屈折率層用塗布液 (本発明 L n 16, 17 および比較例 L n 20, 21) を高屈折率層上にバーコータを用いて厚さ 85 nm となる様に塗布し、120°Cで 10 分間乾燥して、低屈折率層を形成した。

【0181】塗設フィルムの性能評価

こうして得られた第 1 ~ 4 層を塗設したフィルム (本発明実施例 1 ~ 17、比較例 1 ~ 7) について、下記性能評価を実施した。

【0182】(1) 平均反射率

分光光度計 (日本分光 (株) 製) を用いて、380 ~ 780 nm の波長領域において、入射角 5° における分光反射率を測定した。結果には 450 ~ 650 nm の鏡面平均反射率を用いた。

【0183】(2) 鉛筆硬度評価

反射防止フィルムを温度 25°C、湿度 60%RH で 2 時間調湿した後、J I S K 5400 に記載の鉛筆硬度評価を行った。

【0184】(3) 耐傷性試験

膜表面をスチールワール #0000 を用いて、200 g の荷重下で 1 回擦った後に、傷のつくレベルを確認した。判定は次の基準に従った。

全くつかない : ○

細かい傷がつく : △

傷が著しい : ×

【0185】(4) 密着性評価

碁盤目一セロテープ (登録商標) 剥離試験を J I S K 5400 に準拠して行った。100 分割した碁目の内の剥がれずに残った数 (x) を x/100 の形で表記した。

【0186】得られた結果を表 5 に示す。

【0187】

【表 5】

	低屈折率層 塗布液	低屈折率層 屈折率	平均反射率	鉛筆硬度	耐傷性	密着性
実施例(1)	Ln1	1.388	0.29	2H	○	100/100
実施例(2)	Ln2	1.405	0.31	3H	○	100/100
実施例(3)	Ln3	1.415	0.31	3H	○	100/100
実施例(4)	Ln4	1.400	0.31	3H	○	100/100
実施例(5)	Ln5	1.391	0.30	3H	○	100/100
実施例(6)	Ln6	1.408	0.31	3H	○	100/100
実施例(7)	Ln7	1.399	0.31	3H	○	100/100
実施例(8)	Ln8	1.412	0.32	3H	○	100/100
実施例(9)	Ln9	1.420	0.35	2H	○	100/100
実施例(10)	Ln10	1.427	0.38	3H	○	100/100
実施例(11)	Ln11	1.425	0.37	2H	○	100/100
実施例(12)	Ln12	1.420	0.35	2H	○	100/100
実施例(13)	Ln13	1.410	0.32	3H	○	100/100
実施例(14)	Ln14	1.405	0.31	3H	○	100/100
実施例(15)	Ln15	1.413	0.32	3H	○	100/100
実施例(16)	Ln16	1.423	0.36	3H	○	100/100
実施例(17)	Ln17	1.422	0.36	3H	○	100/100
比較例(1)	Ln18	1.403	0.31	B	×	70/100
比較例(2)	Ln19	1.416	0.32	H	△	95/100
比較例(3)	Ln20	1.424	0.38	B	×	80/100
比較例(4)	Ln21	1.430	0.39	H	△	90/100
比較例(5)	Ln22	1.431	0.40	2H	△	100/100
比較例(6)	Ln23	1.436	0.44	B	×	0/100
比較例(7)	Ln24	1.405	0.32	B	×	0/100

【0188】本実施例から明らかのように、本発明の反射防止フィルムは広い波長領域で、非常に低い表面反射率、かつ十分に強靭な膜強度を有し、基盤への密着性にも優れていることがわかる。一方、比較例では反射率はある程度低くなるものもあるが、膜強度および基盤への密着性の点で劣ることが分かる。

【0189】反射防止フィルムを設置した表示装置の作成

上記で作成した実施例1～17、比較例1～7の反射防止フィルムを日本電気株式会社より入手したパーソナルコンピューターPC9821NS/340Wの液晶ディスプレイ表面に貼り付け、表面装置サンプルを作成し、その表面反射による風景映り込み程度を目視にて評価した。本発明の実施例1～17の反射防止フィルムを設置した表示装置は周囲の風景映り込みが殆どなく、快適な視認性を示しかつ充分な表面強度を有するものであったのに対し、比較例1～7のフィルムを設置した表示装置は周囲の映り込みはある程度低減できるものの表面強度にも劣るものであった。

* 【0190】

【発明の効果】本発明のポリマーを含有する皮膜形成用組成物は屈折率が低く、強度に優れた皮膜を形成する。さらにこの皮膜形成用組成物を低屈折率層用素材として使用した反射防止フィルムは、反射防止性能が高く、耐傷性にも優れている。この反射防止フィルムを用いた偏光板及び液晶表示装置は、外光の映り込みが十分に防止されているうえ、耐傷性も高いという優れた効果を奏する。

30 【図面の簡単な説明】

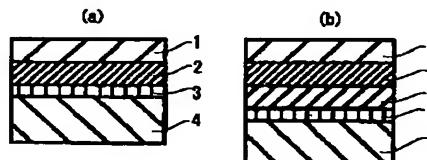
【図1】本発明の反射防止膜が複合膜の場合の層構成を示す断面模式図であり、(a)は4層構成、(b)は5層構成の例を示す。

【符号の説明】

- 1 低屈折率層
- 2 高屈折率層
- 3 ハードコート層
- 4 透明支持体
- 5 中屈折率層

* 30

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2K009 AA05 AA06 AA15 BB28 CC03
CC09 CC24 CC26 CC35 CC42
EE03
4J100 AC21Q AC22Q AE03S AE09P
AE09R BA02P BA77R BB13P
BB17P BB18P BC04P BC53P
BC54R CA05 CA06 JA00